

**DIE HERSTELLUNG VON MEMBRANEN
AUS POLYVINYLALKOHOL UND DESSEN DERIVATEN
FÜR DIE AUFBEREITUNG PHENOLHALTIGER WÄSSER
DURCH UMGEKEHRTE OSMOSE**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
D o k t o r - I n g e n i e u r

vorgelegt
von
Nils Hese

Erlangen 1976

**DIE HERSTELLUNG VON MEMBRANEN
AUS POLYVINYLALKOHOL UND DESSEN DERIVATEN
FÜR DIE AUFBEREITUNG PHENOLHALTIGER WÄSSER
DURCH UMGEKEHRTE OSMOSE**

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur**

**vorgelegt
von
Nils Hese**

Erlangen 1976



Als Dissertation genehmigt von dem
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 14. 1. 1976

Tag der Promotion: 25. 3. 1976

Dekan: Prof. Dr. H. J. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. H. Hofmann

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. S. Peter danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die Ermöglichung ihrer Durchführung am Institut für technische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Trenntechnik. Sein stets förderndes Interesse und seine wertvollen Anregungen zur eingehenderen Untersuchung einiger Arbeitsergebnisse, die eine mögliche technische Anwendung beinhalten, haben sehr zum Ergebnis dieser Arbeit beigetragen.

Frau E. Führer danke ich für die Hilfe bei der Herstellung zahlreicher Präparate und die Ausführung der Analysen im chemischen Teil der Arbeit.

Meister Märkl, Herrn Lang und Herrn Schorr sowie Meister Fink von der Zentralwerkstatt danke ich für den Bau und die Instandhaltung der Apparaturen.

Herr Dipl.-Ing. H. Hederer war wesentlich am Entwurf und der Konstruktion der im Anhang vorgestellten Filmziehmaschine sowie an der Überwachung ihrer Herstellung beteiligt. Dazu möchte ich ihm für seine geduldige Einführung in die Kunst des technischen Zeichnens sowie seine Hilfsbereitschaft und Beratung beim Lösen der ingenieurmäßigen Probleme dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dipl.-Ing. J. Künzel danke ich für gaschromatographische und viskosimetrische Messungen.

Frau Piper und Herrn Dr. Mörtel vom Institut für Werkstoffwissenschaften III danke ich für die Anfertigung der rasterelektronen- und lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Erlangen, Januar 1976

Nils HESE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Zusammenfassung

II. Einleitung und Zusammenfassung

2.1 Zusammenfassung des Problems

2.1.1 Zielsetzung und Aufgabenstellung

2.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Meiner Mutter und meiner Schwester

gewidmet.

2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.10 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.11 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.12 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.13 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.14 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.15 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.16 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.17 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.18 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.19 Zusammenfassung der Ergebnisse

2.2.20 Zusammenfassung der Ergebnisse

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung und Literaturübersicht	3
2.1 Thermodynamische Grundlagen für die Osmose und Reversosmose	7
2.1.1 Technische Anwendung der Reversosmose	22
2.2 Bildungsmechanismen asymmetrischer Membranen	25
2.2.1 Die Bildung von Membranen durch Phaseninversionsfällung mittels Fällbädern	26
2.2.2 Andere Methoden der Phaseninversions- fällung von Membranen	30
2.2.3 Asymmetrie durch Dichte- und Vernetzungs- gradienten	31
2.3 Membranmodelle	32
2.3.1 Das Porenmodell	32
2.3.2 Das Lösungs-Diffusions-Modell	38
2.4 Beschreibung des polymeren Ausgangs- materials für die Membranherstellung	43
2.4.1 Darstellung und Analyse von PVA definierter Taktizität	46
3. Versuchsapparaturen und Durchführung der Messungen	50
3.1 Osmose	50
3.1.1 Apparatur für die Osmose	50
3.1.2 Durchführung der Messung bei der Osmose	53
3.2 Umgekehrte Osmose	53
3.2.1 Apparaturen für die umgekehrte Osmose	53
3.2.1.1 Kreislaufapparatur mit gerührter Zelle	53
3.2.1.2 Dreizellenapparatur (Typ HTS-3, Berghof)	57
3.3 Vergleich der beiden Apparaturen	59

4. Herstellung der Membranpolymere und Präparation der Membranen	59
4.1 Verwendete Polymere	59
4.2 Umsetzung von PVA mit Borsäure	61
4.3 Herstellung von Gießlösungen aus Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und Celluloseacetat	62
4.4 Fällung und Vernetzung der Filme	68
5. Durchführung der Messungen	73
5.1 Osmotische Messungen	73
5.2 Ermittlung der Konzentrationen der verwendeten Substanzen	74
5.3 Prüfung der Membranen auf Asymmetrie, mechanische und chemische Beständigkeit	75
6. Versuchsergebnisse	77
6.1 Ergebnisse der Osmoseversuche mit Saccharose- und NaCl-Lösungen	77
6.2 Ergebnisse der Versuche bei der Reversosmose	83
6.2.1 Untersuchung der Membranen auf Asymmetrie durch Flußumkehr	83
6.2.2 Einfluß der Herstellungsbedingungen auf Fluß und Rückhaltevermögen	86
6.2.2.1 Einfluß des Molgewichtes und des Substitutionsgrades auf die Membraneigenschaften	86
6.2.2.2 Der Einfluß der Zusammensetzung des Lösungsmittels der Gießlösung und der Konzentration auf die Eigenschaften der Membran	88
6.2.2.3 Einfluß der Fällungs- und Vernetzungsmittel auf die Membraneigenschaften	90
6.2.3 Der Einfluß des Druckes auf das Verhalten der Membranen bei der Reversosmose	93
6.2.4 Einfluß von Konzentration, p_H -Wert und von Fremdionen auf das Rückhaltevermögen gegenüber Phenol	97

	Seite
6.2.5 Beständigkeit der Membran gegen chemische Belastung	100
6.3 Optischer Nachweis der Asymmetrie	101
6.3.1 Untersuchung der Membranen mit dem Rasterelektronenmikroskop	101
6.3.2 Untersuchung der Membranen mit dem Lichtmikroskop	104
7. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	108
8. Anhang	113
9. Literaturverzeichnis	130

1. Zusammenfassung

In einer Literaturübersicht wurde der gegenwärtige Stand der Reversosmosetechnik aufgezeigt. Der Stofftransport durch Membranen wird anhand des Lösungs-Diffusions-Modells erläutert. Das Herstellungsverfahren für asymmetrische Filme wird am Beispiel der Herstellung von Membranen aus Polyvinylalkohol beschrieben.

Neben einer Apparatur für die Untersuchung von Membranen unter den Bedingungen der Osmose werden zwei Apparaturen beschrieben in denen Membranen unter den Bedingungen der umgekehrten Osmose untersucht werden können. Die eine Apparatur besteht aus einem Autoklaven mit Rührvorrichtung und kann bei verschiedenen Temperaturen betrieben werden.

Sie ist für Drucke bis 110 (bar) ausgelegt. Die andere Apparatur ist für die gleichzeitige Untersuchung von drei Membranen bei Raumtemperatur vorgesehen. Sie ist für Arbeitsdrucke bis 150 (bar) geeignet.

Die Herstellung von Borsäurederivaten des Polyvinylalkohols und die Darstellung von asymmetrischen Membranen daraus wird beschrieben. Da sowohl PVA als auch die Borsäurederivate des PVA in Wasser löslich sind, können Membranen, die für die Behandlung wässriger Lösungen geeignet sind durch einfache Fällungsreaktionen nicht hergestellt werden. Vielmehr müssen die Filme durch besondere Vernetzungsreaktionen wasserunlöslich gemacht werden. Das kann entweder durch Nachbehandlung einer mit Aceton aus der wässrigen Gießlösung gefällten Membran oder durch Fällen und Vernetzen in einem Schritt mit Hilfe von Gemischen organischer Lösungsmittel, die das Vernetzungsreagens enthalten, geschehen.

Als Vernetzungsmittel für Filme aus den Borsäurederivaten des PVA eignen sich Lösungen von zwei- und mehrwertigen Metallionen, wie beispielsweise Ba^{2+} , Al^{3+} und Cr^{3+} . Filme aus reinem PVA können

mit Al^{3+} - und Cr^{3+} -haltigen Lösungen wasserunlöslich gemacht werden. Allgemein werden die besten Resultate mit Lösungen von Kaliumchromalaun erhalten.

Neben der Fällungsasymmetrie kann infolge der Vernetzungsreaktion auch eine Asymmetrie durch einen Vernetzungsgradienten erzeugt werden, wenn die Vernetzungsreaktion gerichtet verläuft.

Es gelang, auf diese Weise Membranen herzustellen, die im Bereich von $p_H 2$ bis $p_H 14$ äußerst beständig sind und außerdem eine hohe Beständigkeit gegenüber relativ konzentrierten Phenollösungen besitzen. Die Behandlung solcher Membranen mit einer Lösung von 1 Gew.% Phenol in Wasser über einen Zeitraum von mehreren Monaten beeinträchtigte das Rückhaltevermögen der Membranen praktisch nicht.

Die durch Vernetzung stabilisierten Membranen zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegenüber praktisch allen organischen Lösungsmitteln aus. Demgegenüber sind Fällungsmembranen, wie beispielsweise aus Celluloseacetat, in der Gruppe Lösungsmittel, aus denen sie gefällt wurden, löslich. Insofern sind die Vernetzungsmembranen für die Aufbereitung von Abwässern, die mit organischen Lösungsmitteln verunreinigt sind, besonders geeignet.

Membranen mit einem Rückhalt für Phenol von 70 % beim p_H -Wert 4 und von 91 % beim p_H -Wert 13 konnten reproduzierbar hergestellt werden.

Aus der Aktivierungsenergie für den Wassertransport durch die Membranen und der hyperbolischen Abhängigkeit von Fluß und Rückhaltevermögen vom Arbeitsdruck kann geschlossen werden, daß es sich bei den aus Polyvinylalkohol und Borsäurederivaten des PVA hergestellten Membranen mit großer Wahrscheinlichkeit um Löslichkeitsmembranen handelt.

Für die kontinuierliche Herstellung von Flachmembranen wurde eine Filmziehmaschine mit Gießkopf konstruiert und gebaut.

2. Einleitung

Das exponentielle Anwachsen der Weltbevölkerung und die Zunahme der Industrialisierung hat den Wasserverbrauch und -bedarf in fast allen Ländern in die Höhe schnellen lassen.

Die ariden Gebiete könnten für die menschliche Ernährung herangezogen werden wenn ausreichende Mengen an Wasser für die Bewässerung bereitgestellt werden könnten. Hier könnten Kernkraftwerke einspringen, deren Hauptenergieerzeugung zunächst nicht in die Industrie des Landes, sondern in Anlagen zur Erzeugung von Trink- und Brauchwasser gehen soll (Delyannis 73). Die Auswahl der einzusetzenden großtechnischen Verfahren zur Aufbereitung von Salzwasser zu Trinkwasser wird sich nach den wichtigsten Parametern der vorhandenen Wässer, nämlich Art und Konzentration der im Wasser vorhandenen Feststoffe sowie seinem p_H richten. Auf die sich bei Kernkraftwerken anbietenden Verdampferanlagen soll hier nicht näher eingegangen werden; ihre hohen Investitions- und Energiekosten sowie die noch nicht gelösten Probleme der Verkrustung und Korrosion sollten jedoch nicht unerwähnt bleiben

In den Industriestaaten wird in neuerer Zeit über ein Absinken des Grundwasserspiegels berichtet und darauf hingewiesen, daß die Wasserversorgung der Bevölkerung und der Industrie in Ballungszentren bei weiterem Bedarfsanstieg heute gefährdet ist. Das Oberflächenwasser ist in der gleichen Zeit in weiten Gebieten immer stärker mit Schadstoffen beladen worden, so daß es ohne aufwendige Aufbereitung weder für die Bevölkerung als Trinkwasser noch für die Industrie als Brauchwasser verwendbar ist.

Alle diese Faktoren zwingen dazu, in absehbarer Zukunft für die Sicherstellung der Wasserversorgung auf der einen Seite wirksame Verfahren zur Reinigung des Oberflächenwassers und auf der anderen Seite Anlagen größten Stils für die Gewinnung von Süßwasser aus Meer- und Brackwasser zu entwickeln und zu errichten.

Holland, das zur Trinkwasserversorgung zum Teil auf den Rhein angewiesen ist, muß heutzutage eben dieses Rheinwasser in der großen Entsalzungsanlage in Terneuzen "wiederverwendbar" machen. Hier gelingt zwar die Entfernung der anorganischen Feststoffe zufriedenstellend, im Wasser gelöste organische Verbindungen mit hohem Dampfdruck oder einer deutlichen Flüchtigkeit zusammen mit Wasserdampf (Wasserdampfdestillation) führen zuweilen zu ernststen Betriebsstörungen.

Die Entfernung dieser Stoffe aus dem Wasser vor der Verdampfung erfordert eine aufwendige chemische Vorbehandlung (Alkali-, Erdalkalichloride, H^+ , DOS 2 223 790, DEGUSSA).

Die bisher größten Anlagen zur Gewinnung von Süßwasser aus Meer- und Brackwasser arbeiten nach dem Prinzip der Vielstufen-Entspannungsverdampfung (MSF), hier haben wieder die Horizontal-Fallfilm-(HFF) sowie die Vertikalrohr-Verdampfer (VTE) in Verbindung mit einer Brüdenkompression eine solche Verbesserung des thermodynamischen Wirkungsgrades erreichen lassen, daß nach diesem Verfahren das Produktwasser bis 20 % billiger als in den ursprünglichen MSF-Anlagen hergestellt werden kann. Es wurden, je nach Umständen, Gesteungskosten von 1 - 4 (DM/m³ Trinkwasser) genannt (Heise, 1974), (Rautenbach 1972; O.PUGH 1974).

Korrosion und Verkrustung begrenzen die erreichbaren Betriebstemperaturen und damit den Wirkungsgrad der Anlagen, er beträgt nur etwa ein bis zwei Prozent je Stufe, dies auch nur in den größten Anlagen.

Die Destillationsverfahren werden gegenwärtig zur Erzeugung von Trinkwasser und auch zur Abwasseraufbereitung eingesetzt. Ungelöst ist bis heute die Herstellung von genügend preisgünstigem Wasser für die Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen. Ionenaustausch, Elektrodialyse, Gefrierverfahren, Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse, die Anwendung von Gashydraten zur Gewinnung von Wasser aus wässrigen Lösungen haben bis jetzt keine wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Neben den Destillationsverfahren wird gegenwärtig der umgekehrten Osmose (auch Reversosmose, im folgenden als RO abgekürzt) das größte Interesse entgegengebracht. Bei der umgekehrten Osmose wird mit Hilfe einer semipermeablen Membran, die für die gelösten Stoffe undurchlässig ist, die Entsalzung des Wassers erreicht. Dabei muß die Salzlösung unter einem Druck stehen, der größer als der osmotische Druck der Lösung ist. An Energie muß lediglich Pumpenenergie aufgewandt werden. Betriebskostenrechnungen für Anlagen, die nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose arbeiten geben für verschiedene Anlagegrößen und Membrananordnungen "Membranwechselkosten" von 40 bis 80 (DM/m²a) an (Heise 1974, Bauermann 1974). Hierin sind die Lebensdauer, Herstellungs- und reine Wechselkosten enthalten. Eine Verbesserung der Durchflußraten, sowie der chemischen und mechanischen Beständigkeit der Membranen kann zu einer weiteren Kostensenkung beitragen. Heise hält Wassergestehungskosten für Anlagen nach dem RO-Verfahren von DM 4.-/m³ bis DM 2.-/m³ für möglich.

Auf einen Vorschlag von Reid an das Office of Saline Water im Jahre 1953 untersuchte Breton die Trennung von Kochsalz durch eine Membran aus Celluloseacetat. Er fand, daß Celluloseacetat ein gutes Rückhaltevermögen für Na Cl besitzt (Breton 1952). Loeb und Sourirajan gelang es dann 1960, die bis dahin geringen Wasserflüsse durch ihre Entdeckung der asymmetrischen Membranen drastisch zu erhöhen (L.+S. 1960).

Die bekannte Hydrolyseempfindlichkeit der Celluloseacetate außerhalb des optimalen p_H Bereiches von p_H 5 sowie ihre Empfindlichkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln führte an vielen Stellen zu einer intensiven Suche nach anderen Membran-Materialien, die die guten Entsalzungseigenschaften der Celluloseacetatmembranen mit besserer chemischer und mechanischer Beständigkeit verbinden sollten. Von den vielen in Untersuchung befindlichen Polymermaterialien scheinen die Polyamide- und -imide günstige Eigenschaften zu besitzen (Walch 1974).

Auf dem Gebiet der Trinkwassergewinnung aus dem Meer- und Brackwasser nach dem Reversosmoseverfahren dominieren heute die Membranen aus Celluloseacetat. Die bekannten Membranen werden ständig verbessert, trotzdem ist die Membran nach wie vor der schwache Punkt der Anlagen. Es fehlt nicht an Versuchen, Membranen auch für die Reinigung von Industrieabwässern zu verwenden. Normale Haushaltsabwässer können im Grundsatz mit einigen Spezialmembranen schon befriedigend gereinigt werden.

Bei einem Großteil der Industrieabwässer versagen die gebräuchlichen Membranen jedoch, da bereits Spuren der darin gelösten aggressiven organischen und anorganischen Substanzen die Membranen schnell unbrauchbar machen. Ein p_H -Wechsel im Rohwasser wirkt sich häufig leistungsvermindernd aus. Eine der für die Wasserwirtschaft unangenehmsten Stoffklassen sind die Phenole. Ihr widerlicher Geschmack macht Wasser noch in millionenfacher Verdünnung ungenießbar; Fische, die phenolhaltiges Wasser überleben, bauen das Phenol in ihrer Körpersubstanz ein und werden dadurch ebenfalls ungenießbar. Die Giftigkeit der Phenole führt schon bei relativ kleiner Konzentration zur Vernichtung der Bakterienkulturen in der biologischen Abwasserklärung. Der hohe Dampfdruck und die merkliche Flüchtigkeit mit Wasserdampf lassen sie zu einem Problem für die Entspannungsverdampfungsverfahren werden. Mit Hilfe der Flüssig-Flüssig-Extraktion kann das Phenol selbst auf 0,02 Gew % abgereichert werden. Die wünschenswerte weitere Abreicherung ist gegenwärtig mit wirtschaftlich vertretbaren Kosten nicht möglich. Deshalb wird immer noch nach einem Verfahren gesucht, das eine billige weitere Abreicherung gestattet.

Asymmetrische Membranen mit ausreichendem Fluß, die auch bei häufigem p_H - und Druckwechsel in ihrer Leistung nicht nachlassen, beständig gegen Phenole bei höherer Konzentration sind und zudem noch einen hohen Rückhalt für Phenole aufweisen, sind

noch nicht beschrieben worden. Polyvinylalkohol (PVA) wurde bereits von einigen Autoren auf seine Eignung als Material für Entsalzungsmembran untersucht. Die Ergebnisse sind uneinheitlich (Reid 1959, Sourirajan 1970). Spätere Untersuchungen zeigten auf eine Anregung von Peter, daß sich aus PVA-Derivaten nach dem Verfahren von Strathmann (1971) ebenfalls asymmetrische Membranen herstellen lassen, die einen deutlich vergrößerten Fluß und eine, wenn auch geringe (50%) Selektivität gegenüber Kochsalz aufweisen (Peter 1970, Mittelstädt 1973). In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, aus PVA und seinen Derivaten Membranen herzustellen, die für die oben genannten Zwecke geeignet sind.

2.1 Thermodynamische Grundlagen für die Osmose und Reversosmose

Das Phänomen der Osmose ist seit über 200 Jahren bekannt. 1748 publizierte Abbé Nollet bereits Messungen über die Diffusion durch tierische Membranen. Pfeffer benutzte 1877 für seine quantitativen Untersuchungen die erste synthetische Membran, die in einem porösen Träger aus Ton aus Kupferhexacyanoferrat (II) durch Fällung hergestellt wurde. Nach der Jahrhundertwende ließ das Interesse an osmotischen Versuchen stark nach, da einmal die Osmose selbst gründlichst untersucht war und zum Anderen thermodynamische Daten über verdünnte Lösungen auf andere Weise bequemer zu erhalten waren. In der Folgezeit waren osmotische Messungen nur für biologische Untersuchungen und als elegante Methode für die Molgewichtsbestimmung von Polymerlösungen in Gebrauch.

Wegen der Ähnlichkeit der Verfahrensweise werden Reversosmose und Ultrafiltration häufig als ein Begriff verwendet. Bei beiden Verfahren trennt man eine Flüssigkeit aus einer Mischung dadurch, daß man sie durch eine Trennwand schickt, die das gewünschte Produkt passieren läßt und die unerwünschten Stoffe zurückhält.

An einem Beispiel soll gezeigt werden, daß wesentliche Unterschiede zwischen beiden Verfahren bestehen (C.E.Reid, 1966). Vergleichen wir eine Suspension mit 60 g Feststoff je Liter und einer Teilchengröße von 10^{-9} g mit Meerwasser mit 35 g NaCl je Liter. Im ersten Falle resultieren $6 \cdot 10^{10}$ (Teilchen/L) mit einer "Molaren" Konzentration von $6 \cdot 10^{10} / 6 \cdot 10^{23} = 10^{-13}$ ("Mol"/L). Setzt man diesen Wert in die van't Hoff'sche Gleichung für den osmotischen Druck

$$\pi = nRT \text{ mit } n = \text{molare Konzentration des Gelösten (2,19)}$$

ein, so erhält man einen osmotischen Druck von $2,53 \cdot 10^{-12}$ (bar); der osmotische Druck von Meerwasser beträgt dagegen rund 25(bar). Die Ultrafiltration ist dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe einer porösen Membran und unter Anwendung eines geringen Druckes auf der Lösungsseite (Größenordnung 5 - 10 (bar)) hochmolekulare Verbindungen von niedermolekularen Lösungsmitteln und Begleitstoffen getrennt werden. Die wichtigsten Faktoren für die Trennung sind die Porenweitenverteilung in der Membran und die Molekülgröße.

Durch Reversosmose werden mit Hilfe einer semipermeablen Membran (für die gelösten Stoffe undurchlässig) und unter Anwendung hoher Arbeitsdrücke (Bereich von 20 - 100 (bar)) niedermolekulare Stoffe und Ionen von niedermolekularen Lösungsmitteln getrennt. Für die Trennleistung sind die Verteilungskoeffizienten für das Lösungsmittel und das Gelöste zwischen Lösung und Membran, sowie der effektive Arbeitsdruck die wichtigsten Faktoren.

Die Filtration ist im Allgemeinen beendet, wenn Feststoff und Lösungsmittel ganz getrennt sind. Bei der Reversosmose konzentriert sich die Lösung durch Abtrennen von Lösungsmittel auf, damit erhöht sich auch der osmotische Druck der Lösung. Zur Erzeugung eines konstanten Flusses muß daher bereits die mässig aufkonzentrierte Lösung schon vor der totalen Rückgewinnung des Lösungsmittels aus dem Prozess abgeführt, oder der Arbeitsdruck erhöht werden.

Bei der Filtration wirkt der Filter als Sieb, die Trenngrenze wird bestimmt durch die Verteilung der Teilchengrößen in der Lösung und die Porengrößenverteilung in Filtermaterial. Der Stofftransport durch das Filter ist allein abhängig vom Fließwiderstand der freien Poren. Ein Poren- oder Siebmodell ist auch für den Stofftransport durch Osmosemembranen von vielen Autoren (s.Kap. 2.3.1) vorgeschlagen worden.

L'Hermite wies jedoch bereits 1855 darauf hin, daß der Wassertransport durch Membranen nach einem Lösungs-Diffusions-Mechanismus ablaufen könnte. Hierauf soll etwas später noch ausführlich eingegangen werden.

Bei Vorliegen einer Porenmembran ist eine Transportgleichung vom Typ des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes anwendbar, bei einem Transport nach dem Lösungs-Diffusions-Modell dagegen eine Gleichung von der Art des 1. Fick'schen Gesetzes.

Der Stofftransport in einer Lösung ist abhängig von einer Zustandsgröße, die als chemisches Potential bezeichnet wird. Ist in einer solchen Lösung ein Gradient des chemischen Potentials, z.B. verursacht durch Konzentrationsgradienten, vorhanden, so findet solange ein Stofftransport statt, bis das chemische Potential an allen Stellen des Systems gleich ist. Der Transport findet dabei stets in Richtung des abnehmenden Potentials statt. Das chemische Potential ist definiert über die Helmholtz'sche freie Energie:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.1)$$

U = Energie (Erg)

T = Temperatur (K)

S = Entropie (KJ/K)

p = Druck (bar; Pa)

V = Volumen (cm³)

μ_i = chem. Potential der Komponente i

N_i = Anzahl Mole der Komponente i

bzw. über die Gibb'sche freie Energie

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.2)$$

daraus folgt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N} \quad (2.3)$$

und

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (2.4)$$

Differenziert man Gleichung (2.4) nach N_i , so folgt

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial P} \right)_{T,N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_i} \quad (2.5)$$

Die rechte Seite von Gleichung (2.5) wird partielles molares Volumen der Komponente i genannt und normalerweise mit $\bar{v}_i$ bezeichnet. $\bar{v}_i$ kann unter Verwendung von Gleichung (2.3) aus der linken Seite von Gleichung (2.5) auch als

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \bar{v}_i \quad (2.6)$$

erhalten werden.

Das bisher Gesagte gilt streng. Bei idealen Lösungen ändert sich das chemische Potential des gelösten Stoffes proportional zu $\ln x_i$; (x_i = Molenbruch der Komponente i); bei realen Lösungen muß man statt des Molenbruches x_i die Aktivität a_i der Komponente i einsetzen. Sie ist mit dem chemischen Potential verknüpft durch

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.7)$$

mit

R = Gaskonstante

a_i = Aktivität der Komponente i

μ_i^0 = chemisches Standardpotential, bei
Lösungsmitteln das chemische
Potential des reinen Lösungsmittels

μ_i^0 ist nur abhängig von der Temperatur und dem Druck; definiert man μ_i^0 bei konstantem P, so tritt noch T als Variable auf.

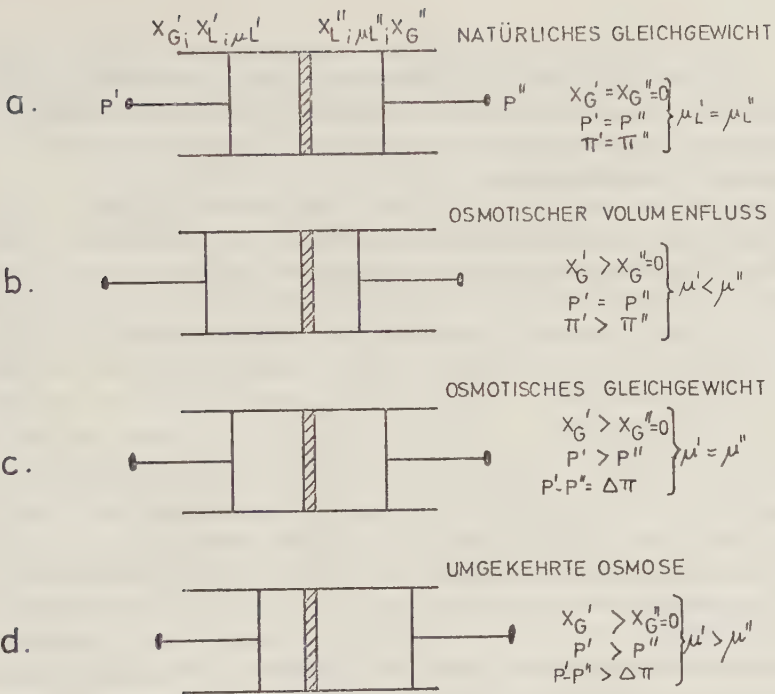


ABB.1

445-35

In Abbildung (1,a-d) ist ein Gefäß dargestellt, das in der Mitte von einer starren Wand unterteilt wird. Diese Wand habe die Eigenschaft, wohl die Moleküle des Lösungsmittels, nicht aber die des gelösten Stoffes durchzulassen. Die Räume links und rechts von dieser Wand seien von beweglichen Stempeln abgeschlossen.

Unter der Voraussetzung, daß die verwendete Membran streng semipermeabel sei, ist osmotisches Gleichgewicht dann vorhanden, wenn das chemische Potential des Solvens und des Gelösten auf beiden Seiten der Membran gleich ist:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad \mu_L' = \mu_L'' \quad (\text{Abb. 1 - a})$$

Da kein Gradient des chemischen Potentials vorhanden ist, also keine treibende Kraft vorhanden ist, findet kein Stofftransport (Wasserfluß) statt.

Löst man in dem reinen Solvens der linken Seite der Zelle in (Abb. 1-a) einen Stoff, so ändert sich das chemische Potential des Solvens auf der linken Seite auf

$$\mu_{L(p)}' = \mu_L^0 + RT \ln a_{L(p)} \quad (2.8)$$

mit

$$p' = p''$$

Das Solvens beginnt in Richtung des Gradienten seines chemischen Potentials ($\mu_L^0 - \mu_{L(p)}' = -RT \ln a_{L(p)}$) von rechts nach links zu fließen (Abb. 1-b). Hierbei wird Volumenarbeit geleistet, die dem partiellen Molvolumen durch die Membran transportierten Flüssigkeitsmenge proportional ist.

In erster Näherung kann $\bar{v}_L$ konstant gesetzt werden, damit folgt:

$$\bar{v}_L (P' - P'') = -RT \ln a_L \quad (2.9)$$

Die Druckdifferenz ($P' - P''$) = entspricht dem osmotischen (Abb. 1-c)

Druck, also:

$$\bar{v}_L \pi = -RT \ln a_L \quad (2.10)$$

$$\text{oder} \quad \pi = - \frac{RT}{\bar{v}_L} \ln a_L \quad (2.11)$$

Man denke sich jetzt den Fall, daß genau 1 Mol Solvens per Osmose auf die Lösungsseite wandert.

Will man diesen Vorgang umkehren (umgekehrte oder Reversosmose, im folgenden abgekürzt als RO), so ergibt sich die dazu aufzuwendende Arbeit aus dem partiellen Molvolumen $\bar{v}_L$ des Solvens

und dem treibenden Druck. Gleichung (2.8) muß in diesem Fall um einen druckabhängigen Term erweitert werden:

$$\mu_L = \mu_L^0 + RT \ln a_L + P \bar{v}_L \quad (2.12)$$

Erhöht man ΔP über $\Delta \pi$ hinaus, so kehrt sich nach obiger Gleichung das Gefälle des chemischen Potentials um ($\mu_L > \mu_L^0$), das Solvens wird durch die semipermeable Membran von der linken in die rechte Zellenseite transportiert. Treibende Kraft ist hier der Teil des Arbeitsdruckes, der den osmotischen Druck, oder genauer die Differenz der osmotischen Drucke auf beiden Seiten der Membran übersteigt.

Es muß sein:

$$\Delta P > (P - \Delta \pi)$$

(Abb. 1-d)

Bis hierher wurde davon ausgegangen, daß die betrachteten Membranen streng semipermeabel seien. Dies stellt jedoch nur einen theoretischen Grenzfall dar, der die Anschaulichkeit vergrößert. Untersuchungen an realen Membranen zeigen in der Regel keine strenge Semipermeabilität. Eine allgemeine Beschreibung der Transportvorgänge durch Membranen wurde von Schlögl (1964) mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse angegeben. Diese Beschreibung der Transportvorgänge ist nicht abhängig von einem Membranmodell, sie bezieht aber Abweichungen von der strengen Semipermeabilität, sowie Wechselwirkungen zwischen den transportierten Stoffen ein.

Es soll nun das in Abb. 2 dargestellte isobare System betrachtet werden. Es besteht aus einer Membran und zwei Außenphasen, bestehend aus den Komponenten Lösungsmittel L und dem Gelösten G. Die Membran sei für die Komponenten permeabel.

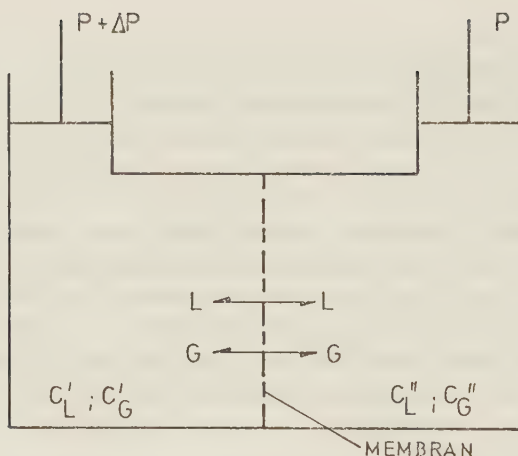


ABB.2 MEMBRAN MIT ZWEI AUSSENPHASEN
VERSCHIEDENER KONZENTRATION

Die Volumina der beiden Außenphasen seien so groß, daß sich die Konzentrationen c'_L, c'_G ; c''_L, c''_G während des Experimentes praktisch nicht ändern. Sind beide Außenphasen zudem gut durchmischt, so stellt sich im isobaren Fall ($\Delta P=0$) nach kurzer Anlaufzeit ein stationärer Zustand mit praktisch zeitunabhängigen Teilchenflüssen ϕ_L und ϕ_G ein. Die treibenden Kräfte sind die Differenzen der chemischen Potentiale

$$\Delta \mu_L = \mu'_L - \mu''_L \quad (2.13)$$

$$\Delta \mu_G = \mu'_G - \mu''_G \quad (2.14)$$

Nach Stavermann (1951) (s. auch Läger, 1969) gelten für die Flüsse folgende Beziehungen:

$$\phi_L = L_L \Delta \mu_L + L_{LG} \Delta \mu_G \quad (2.15)$$

$$\phi_G = L_{GL} \Delta \mu_L + L_G \Delta \mu_G \quad (2.16)$$

Diese Gleichungen gelten jedoch nur, solange $\Delta\mu_L$ und $\Delta\mu_G$ genügend klein sind, die Außenphasen sich also nur wenig in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Es bedeuten: L_L = mechanische Permeabilität der Membran (cm/s bar)
 L_G = osmotischer Koeffizient der Membran (cm/s bar)
 $L_{LG} = L_{GL}$ = Kopplungskoeffizient (cm/s bar)

Für die Koeffizienten L_L , L_G , L_{LG} , L_{GL} gilt

$$L_L \geq 0, \quad L_G \geq 0$$

$$L_{LG} = L_{GL}^*$$

$$L_{LG}^2 = L_L L_G$$

* nach der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehung (Onsager, 1931).

Die aus theoretischen Überlegungen und experimentellen Erfahrungen her zwingend geforderten Glieder $L_{LG} \Delta\mu_G$ und $L_{GL} \Delta\mu_L$ deuten an, daß z.B. der Fluss der Komponente L nicht nur von ihrem eigenen Aktivitätsgradienten, sondern auch von den Aktivitätsgradienten aller übrigen permeirenden Komponenten abhängt. ϕ_L wird deshalb im allgemeinen nicht gleich null wenn die Aktivität (oder die Konzentration) von L auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist. Bei geeigneten Werten von L_L und L_{LG} kann ϕ_L sogar eine Richtung einschlagen, die dem Aktivitätsgradienten von L entgegengesetzt ist. Hier spricht man von einem "inkongruenten Transport" (Schlögl, 1964). Er wird thermodynamisch dadurch ermöglicht, daß gleichzeitig die zweite Komponente G "kongruent", d.h. in Richtung ihres Aktivitätsgradienten wandert. Diese Erscheinungen werden anschaulich unter dem Begriff Flusskoppelung zusammengefaßt. Der von Kedem und Caplan (1965) eingeführte Kopplungsparameter q ist ein Maß dafür, wie stark der Transport von L den von G beeinflusst und umgekehrt.

$$q = \frac{L_{LG}}{\sqrt{L_L \cdot L_G}} \quad (2.17)$$

Bei positivem q hat der Fluss der einen Substanz das Bestreben, den der zweiten Substanz in die gleiche Richtung mit zu ziehen. Bei negativem q wird der Fluss der ersten Substanz von dem der zweiten vermindert. Ist $q = 0$ so wandern beide Stoffe unabhängig voneinander durch die Membran.

Etwas veränderte Verhältnisse entstehen, wenn man in Abb. 2 eine Druckdifferenz $\Delta P \neq 0$ zulässt. Die Außenphasen seien hier stark verdünnte, ideale Lösungen von G in L. Die Differenzen der chemischen Potentiale hängen jetzt außer von der Konzentrationsdifferenz $\Delta c_L = c_L' - c_L''$ auch noch von ΔP ab:

$$\Delta \mu_L = \bar{v}_L \Delta P + RT \Delta c_L / c_L \quad (2.18)$$

$$\Delta \mu_G = \bar{v}_G \Delta P - \bar{v}_G RT \Delta c_L \quad (2.19)$$

In der Regel mißt man neben dem Fluss ϕ_G des gelösten Stoffes den Volumenfluss

$$\begin{aligned} PR &= \phi_L + \phi_G \quad (\text{g/cm}^2 \text{s}) \\ &\text{oder} \quad (\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ d}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Hierbei hat sich ein von Stavermann(1952) eingeführtes Gleichungssystem bewährt:

$$PR = L_p (\Delta P - \sigma RT \Delta c_G)$$

woraus unter Einbeziehung der van't Hoff'schen Gleichung wird:

$$PR = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2.21)$$

Für den chemischen Fluss gilt:

$$\phi_G = \omega_G RT \Delta c_G + c_G (1 - \sigma) PR \quad (2.22)$$

In den Gleichungen (2.20) bis (2.22) bedeuten

- PR = Volumenfluss
- C_G = die mittlere Konzentration des gelösten Stoffes G
- R = Gaskonstante
- T = absolute Temperatur
- ω_G = der "Permeabilitätskoeffizient" des gelösten Stoffes G
- L_P = die hydraulische Permeabilität
- σ = der Reflexionskoeffizient
- ΔP = die hydraulische Druckdifferenz beider Außenphasen (Arbeitsdruck P - Atmosphärendruck)
- $\Delta \pi$ = die osmotische Druckdifferenz beider Außenphasen

Die drei phänomenologischen Koeffizienten L_P , ω_G und σ beschreiben das System vollständig.

Die hydraulische Permeabilität L_P bestimmt den durch eine Differenz des äußeren Druckes bei gleichen Außenkonzentrationen ($\Delta c_G = 0$) verursachten Volumenfluss

$$PR = L_P \Delta P (\Delta c_G = 0) \quad (2.23)$$

Wird zwischen beiden Außenphasen eine Konzentrationsdifferenz aufrechterhalten, so wird ein zu Δc_G proportionaler Teilchenfluss beobachtet. Für den Fall $PR = 0$ ergibt sich ϕ_G aus (2.22) zu:

$$\phi_G = \omega_G RT \Delta c_G \quad (2.24)$$

Der Reflexionskoeffizient wurde von Staverman (1951) zur Interpretation osmotischer Experimente eingeführt. An einer streng semipermeablen, nur für das Lösungsmittel L durchlässigen Membran herrscht dann Gleichgewicht, wenn auf die Lösung ein zusätzlicher Druck

$$\Delta \pi = RT \Delta c_G \quad (2.25)$$

ausgeübt wird. Bei einer für beide Komponenten permeablen Membran kann durch Anlegen eines äußeren Druckes ΔP der Volumenfluss ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden, doch wird hier ΔP nicht mehr gleich der Differenz $\Delta \pi$ des osmotischen Druckes der Außenlösungen sein. Nach Gleichung (2.21) gilt hier:

$$\Delta P = \sigma \Delta \pi \quad (PR = 0) \quad (2.26)$$

ΔP ($PR=0$) bezeichnet man als "scheinbaren osmotischen Druck". Für eine ideale semipermeable Membran ist $\sigma = 1$. Bei realen Membranen findet man im allgemeinen σ -Werte zwischen 0 und 1. σ kann jedoch auch negativ werden. Die theoretische Deutung dieser osmotischen Anomalien wurde von Schlögl (1954) gegeben. Von Staverman (1952) wurde auf die Rolle von σ bei der Reversosmose hingewiesen. Für unvollständig semipermeable Membranen, bei denen die permeierenden Moleküle in starker Wechselwirkung mit dem Membrangerüst stehen beobachtet man im allgemeinen einen bevorzugten Transport einer Komponente. Die Konzentration der transportierten Lösung ist durch den Quotienten ϕ_G/PR gegeben, für diesen gilt:

$$\phi_G/PR = c_G (1 - \sigma) \quad (c_G=0) \quad (2.27)$$

Bei einer völlig unselektiven Membran ist:

$$\phi_G/PR = c_G ; (\sigma=0) \quad (2.28)$$

Ist die Membran semipermeabel, so folgt:

$$\phi_G/PR = 0 ; (\sigma=1) \quad (2.29)$$

d.h., das Filtrat besteht aus reinem Lösungsmittel.

Nach Gleichung (2.6) ergibt sich die Änderung des chemischen Potentials des Solvens in der Lösung bei Zunahme des Druckes von P'' auf P' zu:

$$\int_{P''}^{P'} \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P} \right)_{T,N} dP = \int_{P''}^{P'} \bar{v}_L dP \quad (2.30)$$

Gleichgewicht kann erreicht werden, indem P' so vergrößert wird, daß auf beiden Seiten der Membran gleiches chemisches Potential herrscht.

Da diese Änderung des chemischen Potentials zu μ_L' aus Gleichung (2.8) addiert wieder den Wert von μ_L^0 ergeben muß, folgt

$$\mu_L' + \int_{P''}^{P'} \bar{v}_L dP = \mu_L^0 \quad (2.31)$$

und

$$\int_{P''}^{P'} \bar{v}_L dP = \mu_L^0 - \mu_L \quad (2.32)$$

$$= RT \ln a_L \quad \text{aus Gl. (7)}_u(31)$$

a_L , der Aktivitätskoeffizient des Solvens läßt sich aus den Dampfdrücken nach der Beziehung

$$a_L = \frac{P_L}{P_L^0}$$

ermitteln, wobei P_L den Partialdruck des Solvens über der Lösung und P_L^0 den Dampfdruck des reinen Solvens bei der betrachteten Temperatur darstellen.

Gleichung (2.31) nimmt damit folgende Gestalt an:

$$\pi \cdot \bar{v}_L = RT \ln \left(\frac{P_L^0}{P_L} \right) \quad (2.33)$$

Weitere Vereinfachungen, so zum Beispiel die Anwendung des Raoult'schen Gesetzes, nach dem die Aktivität näherungsweise dem Molenbruch gleichgesetzt wird, ergeben:

$$\ln a_L \approx \ln x_L = \ln (1-x_G) \approx -x_G \quad (2.34)$$

Die zweite Näherung folgt aus der ersten, da vorausgesetzt wurde, daß nur sehr kleine Werte von x_G betrachtet werden sollten.

Einsetzen von Gleichung (2.34) in Gleichung (2.10) ergibt

$$\pi \cdot \bar{v}_L = RTx_G \quad (2.35)$$

Da x_G sehr klein ist, kann man näherungsweise auch setzen:

$$x_G \approx \frac{n_G}{n_L} = \frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole Lösungsmittel}}$$

Daraus folgt:

$$(n_L \cdot \bar{v}_L) = n_G \cdot RT \quad (2.36)$$

und

$$\pi \cdot V = n_G \cdot RT \quad (2.37)$$

wobei $V = n_L \cdot \bar{v}_L$ etwa das Volumen des Solvens, oder noch größer das Volumen der Lösung darstellt. Diese Beziehung, die auch in der Form

$$\pi = C_G \cdot RT \quad (2.38)$$

geschrieben werden kann, mit C_G = Konzentration des Gelösten, wurde von Van't Hoff anhand der Daten von Pfeffer aufgestellt.

Der osmotische Prozess kann umgekehrt werden, indem man den Druck über der Lösung soweit erhöht, daß das chemische Potential des Solvens in der Lösung größer wird als das chemische Potential des reinen Solvens. Dieser Prozess wird als umgekehrte Osmose oder Reversosmose bezeichnet.

Für die praktische Anwendung der RO ist von Interesse, wie groß bei gegebener Feedkonzentration die aufzuwendende Arbeit ist, bei der die verlangte Trennung erreicht wird.

Die isotherm reversible Trennarbeit W ist gegeben durch die molare Änderung der freien Energie (ΔG) nach der Gleichung:

$$-W = \Delta H - T \Delta S = \Delta G \quad (2.39)$$

mit $\Delta H = (\text{Enthalpie Produkt})_T - (\text{Enthalpie Feed})_T$
und $\Delta S = (\text{Entropie Produkt})_T - (\text{Entropie Feed})_T$

Das negative Vorzeichen von W bedeutet, daß Arbeit an dem System geleistet werden muß, damit der Prozess abläuft. In Gleichung (2.39) bedeutet T die Temperatur, bei der der Prozess abläuft. Sie gilt für jeden reversiblen Prozess, sowohl isotherm wie nicht-isotherm. Für eine Temperatur T_0 ist die isotherme Trennarbeit W gegeben durch folgende Gleichung

$$-W = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (2.40)$$

mit T_0 = absolute Temperatur der Umgebung oder niedrigste Temperatur, bei der noch Wärme freigesetzt werden kann.

Wird $T \gg T_0$, so können Gleichung (2.39) und Gleichung (2.40) beträchtlich verschiedene Resultate ergeben. Da geeignete Entropie- und Enthalpiedaten für die interessierenden Systeme vorhanden sind, kann die minimale Trennungsarbeit nach Gleichung (2.39) oder Gleichung (2.40) berechnet werden. Für die Berechnung der minimalen Trennungsarbeit für die Trennung von NaCl und H_2O können die Aktivitäten von H_2O in verschiedenen wässrigen Lösungen der Literatur entnommen werden (R.A. Robinson 1959). Setzt man die Aktivitäten ein, so kann man Gleichung (2.40) schreiben:

$$-W = G = RT \ln a_{H_2O} \quad (2.41)$$

Betrachtet man die Abtrennung einer sehr kleinen Menge Wasser aus einer Lösung, so folgt:

$$-dW = \Delta G_{dn}$$

mit dn = differentielle Molzahl in einem differentiellen Volumen Wasser.

Integriert man, so erhält man:

$$-W = \int_{n_1}^{n_2} RT \ln a_{H_2O} \, dn \quad (2.42)$$

n_1 = Mole Salzlösung bei Beginn des Prozesses

n_2 = Mole Salzlösung bei Ende des Prozesses

Verschiedene Werte von W in Abhängigkeit von der H_2O -Gewinnung in % sind von B.F. Dodge + A.M. Eshaya (1960) und J.S. Johnson et al. (1966) berechnet worden (s.dazu auch C.E.Reid, 1966 ; R.W. Stoughton et al., 1965).

In Abb. (3) ist die minimale Trennarbeit für die Separation von Wasser aus wässrigen Salz-Lösungen als Funktion des gewonnenen Wasseranteils nach den genannten Autoren in % angegeben. Parameter sind verschiedene Feedkonzentrationen von NaCl. Die in der Praxis aufzuwendende Trennarbeit ist jedoch im allgemeinen um einen Faktor 2 bis 3 größer.

2.1.1 Technische Anwendung der Reversosmose

Die erste technische Anwendung von "Membranen" fand im medizinischen Bereich statt. Es handelte sich hier um Dialyse. Hier sei das Problem erwähnt, die niedermolekularen Abbauprodukte des Stoffwechsels aus dem Blut Nierenkranker abzutrennen.

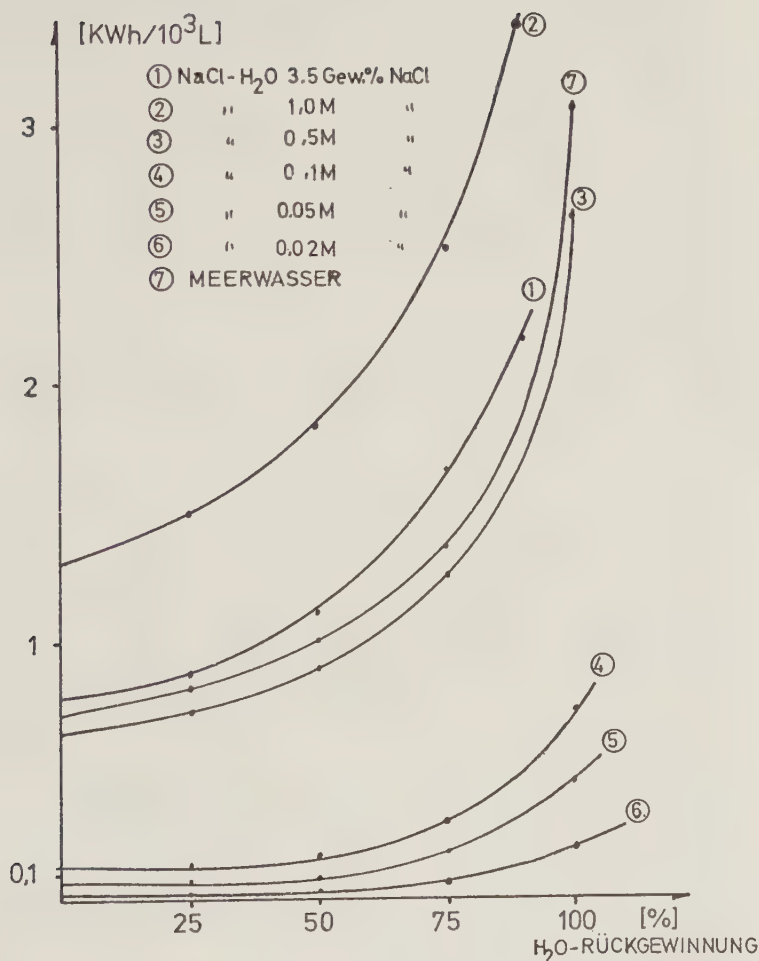


ABB.3 MINIMALE TRENNUNG SARBEIT FÜR
SEPARATION VON H₂O AUS LSGEN BEI 25 °C

Es wurde gefunden, daß mit einer bestimmten Art Zellulose-acetatfolien ("Zellophan") das Blut durch Dialyse "gewaschen" werden konnte. Hierzu sei auch auf die theoretischen Arbeiten von Kuhn et al. verwiesen.*(J.J. Abel 1912,1913 ; W.J. Kolff 1943)(1951,1959,1959,1962 ...).

Die Reversosmose wird sowohl zum Aufkonzentrieren von Lösungen, wie zur Lösungsmittelgewinnung benutzt. Da das Verfahren bei Umgebungstemperatur arbeitet, ist es vor allem für die Verarbeitung temperaturempfindlicher Produkte attraktiv. So wird in der Lebensmittelindustrie das Verfahren beispielsweise für die Eiweißgewinnung aus Molke und die Aufkonzentrierung von Zuckerlösungen angewandt.

Vereinzelte findet die RO auch schon für die Aufarbeitung hochbelasteter Industrieabwässer Verwendung. Seit der Entwicklung chemisch widerstandsfähiger Membranen findet dieses Gebiet lebhaftes Interesse.

Hier geht es einerseits um die Rückgewinnung wertvoller Lösungsbestandteile (z.B. Schwermetallsalze), andererseits um Fragen des Umweltschutzes.

Besonders attraktiv erscheint die RO in den Fällen, in denen aus Abwässern Substanzen entfernt werden sollen, die wegen ihrer geringen Konzentration durch andere Verfahren nicht mehr oder nicht wirtschaftlich abgetrennt werden können. Hierzu gehört beispielsweise das Phenolproblem. Da es inzwischen gelang, Membranen zu entwickeln, die gegen eine Reihe von organischen Lösungsmitteln beständig sind, bietet sich das Verfahren der RO auch zur Trennung von organischen Lösungsmitteln an (Sourirajan, 1970). Die Anzahl der Verfahrensschritte oder "Stufen" für ein Trennproblem können aus einem Diagramm nach Art des Diagrammes von McCabe-Thiele ermittelt werden, wobei die gewünschte Endkonzentration und die Trennleistung der Membran als Parameter eingehen.

Naturgemäß sind die Eigenschaften der zu verwendenden Membran der entscheidende Punkt sämtlicher Membranverfahren. "Universalmembranen", die für jeden Feed und jede Betriebsbedingung geeignet wären und die nur durch ihre molekulare Trenngrenze charakterisiert würden, sind noch nicht hergestellt worden und nach Lage der Dinge wohl auch nicht herzustellen. Für jedes Trennproblem muß eine spezielle Membran "maßgeschneidert" werden.

Die Leistungsfähigkeit eines RO-Verfahrens und der Preis des herzustellenden Produktes hängen von Folgendem ab:

Durchflußleistung
Rückhaltevermögen
Membran-Geometrie
aufzuwendender Arbeitsdruck
wirksame Membranfläche pro Apparatevolumen.

Es wurden neuerdings Anlagen konzipiert, bei denen die Membranen weniger kompakt angeordnet werden müssen. Gemeint sind die submarinen Anlagen, die B.C. Drude (1965) vorschlug. Hier werden Druckgefäße nur für das Sammeln und Abführen des Produktes benötigt; die Membranen selber befinden sich freiflutend in vier- bis fünfhundert Meter Meerestiefe. Die treibende Kraft wird vom Umgebungsdruck geliefert.

2.2 Bildungsmechanismen asymmetrischer Membranen

Nach der Entdeckung der entsalzenden Eigenschaften von Zelluloseacetat "Membranen" durch Reid und Breton (1959) und die folgende Entdeckung der "asymmetrischen Membranen" durch Loeb und Sourirajan (1959, 1960, 1962) wurde die Weiterentwicklung zunächst rein empirisch betrieben. Als Membranmaterial diente fast ausschließlich Zelluloseacetat. (Siehe hierzu S. Loeb und S. Sourirajan 1959, 1960, 1962, 1964, 1964).

Über den Vorgang der Membranbildung selbst war jedoch noch nicht viel bekannt. In sehr eingehenden Arbeiten variierten Matz, Bloch, Frommer et al. (1970,1970,1970,1972,1972,1971, 1973) systematisch die Herstellungsparameter und untersuchten die erhaltenen Filme mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Einen Überblick über die verschiedenen vorgeschlagenen Mechanismen der Membranbildung gibt Lonsdale (1966). Es stellte sich heraus, daß bei der Bildung von asymmetrischen Zelluloseacetatmembranen stets vier Arbeitsschritte zu durchlaufen waren:

1. Auflösen des Polymers in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.
2. Gießen der Lösung zu einem dünnen Film (0,2 - 0,5 mm)
3. Partielle Verdampfung des Lösungsmittels.
4. Fällung des Polymers in Wasser.

2.2.1 Die Bildung von Membranen durch Phaseninversionsfällung mittels Fällbäder

Die Arbeiten von Strathmann et al. (1971, 1973, 1974, 1975, 1975) haben gezeigt, daß die angeführte Arbeitsweise nicht nur für Zelluloseacetat, sondern auch für jedes andere Polymer geeignet ist, das in der Lage ist, Filme auszubilden und für das es ein Lösungsmittel gibt, das mit dem anzuwendenden Fällungsmittel mischbar ist. Nach Strathmann ist für die Ausbildung der Asymmetrie der wichtigste Teilschritt bei der Herstellung von Membranen die Fällung des Membranpolymers aus einer homogenen Lösung mit einem Nicht-Lösungsmittel. Dieser Vorgang ist ein Sonderfall einer Reaktion, die im allgemeinen zu porösen Systemen führt und von Kesting (1971) als Phaseninversionsreaktion bezeichnet wird. Während des Phaseninversionsprozesses wird eine einphasige Polymerlösung in ein System mit zwei Phasen überführt das aus einer festen (polymerreichen) und einer flüssigen

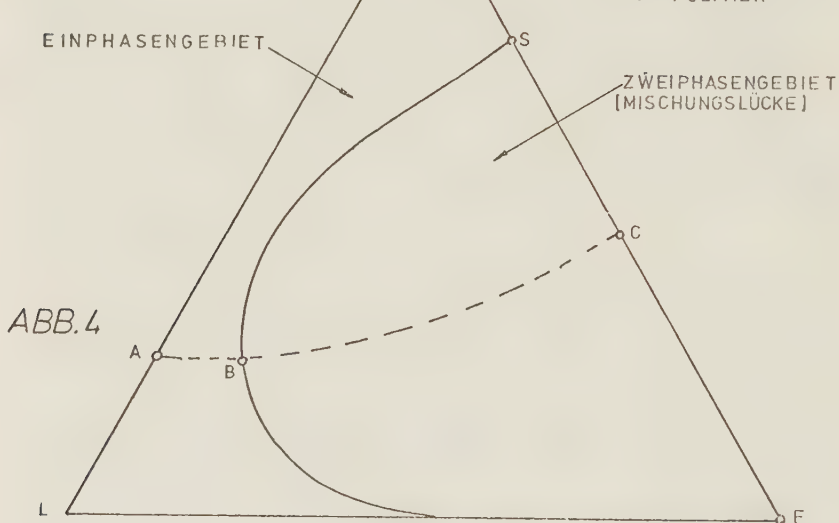
(Polymerarmen) Phase besteht. Die polymerreiche Phase bildet die Struktur der fertigen Membranen, die flüssige Phase bildet die späteren Hohlräume oder Poren der Membran.

Die von Strathmann (1971) benutzten ternären Phasendiagramme sind wertvolle Hilfen bei der Beurteilung der Fällungsvorgänge. Sie sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Das in Abb.(4) dargestellte ternäre System Membranpolymer-Lösungsmittel-Fällungsmittel weist eine große Mischungslücke zwischen Polymer und Fällungsmittel auf. Beim Lösungsmittel kann es sich um ein reines oder um ein Lösungsmittelgemisch handeln, das hier der Einfachheit halber wie ein einheitliches Lösungsmittel betrachtet werden soll. Der Punkt A auf der Strecke $\overline{PL}$ stellt die Zusammensetzung der Gießlösung (Membranpolymer in Lösungsmittel) dar. Taucht man den Polymerfilm sofort nach dem Ziehen in das Fällungsmittel ein, so bewegt man sich im Dreiecksdiagramm in Abb. (4) auf der Linie $\overline{ABC}$. Bei Punkt B beginnen sich zwei Phasen zu bilden. Aus der lösungsmittelarmen-polymerreichen Phase beginnt das Polymer auszufallen und bildet eine "Haut" auf der Oberseite der zu bildenden Membran. Diese sehr dichte Haut behindert nun mit zunehmender Dichte den Stoffaustausch zwischen Lösungsmittel und Fällungsmittel. Ist die Fällung beendet, so stellt der Punkt C auf der Geraden $\overline{FP}$ die Zusammensetzung der fertigen Membran dar. Die dichte "Haut" und die darunterliegenden Strukturen bestehen aus einem wenig Fällungsmittel enthaltenden Polymer, das der Zusammensetzung des Punktes S entspricht; die Hohlräume in der Membran sind ausgefüllt mit dem Fällungsmittel F. Daraus folgt, daß der Gehalt an Fällungsmittel in der Membran ein Maß für ihre Porosität ist. Die Lage des Punktes C zeigt außerdem, daß sich in den Hohlräumen praktisch reines Fällungsmittel befindet, obwohl der Zustand ein Gleichgewicht ist, daß also praktisch kein Membranpolymer im Fällungsmittel gelöst ist.

PHASENDIAGRAMM FÜR DIE
ERZEUGUNG ASYMMETRISCHER
MEMBRANEN

A = ZUS. POLYMERLÖSUNG
B = FÄLLUNGSBEGINN
C = ZUS. MEMBRAN
F = FÄLLUNGSMITTEL
L = LÖSUNGSMITTEL
P = POLYMER



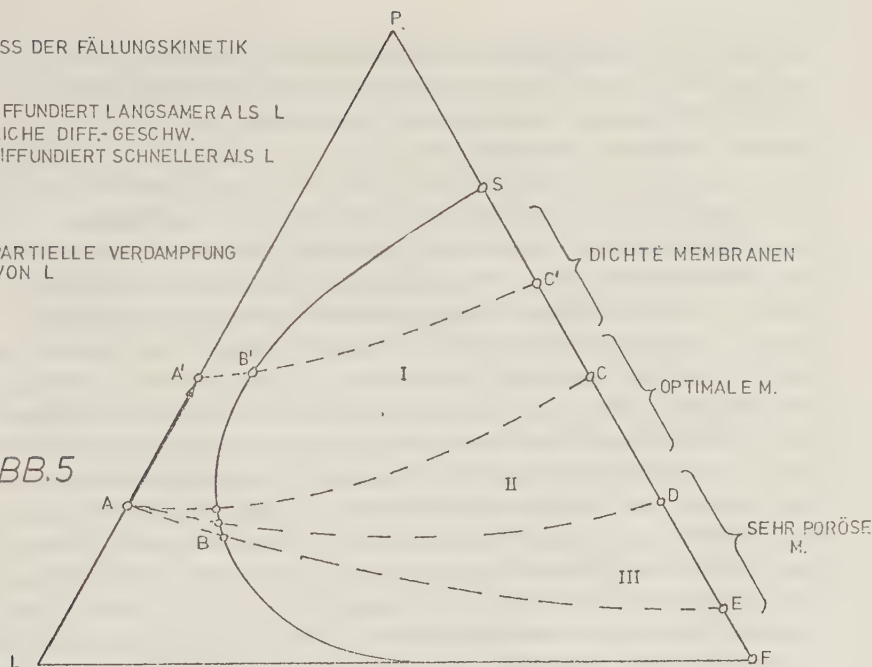
Läßt man nach dem Ziehen der Filme einen Teil des Lösungsmittels abdampfen, so bewegt man sich in Abb. (5) auf der Geraden $\overline{LP}$ vom Punkt A nach A'. Man erhält so eine größere Polymerkonzentration in der Oberfläche des gegossenen Films. Größere Konzentration an Polymer führt in der Regel zu dichteren Membranen (H. Ohya und S. Sourirajan (1971)). Wird nun die Zusammensetzung des Lösungsmittels für die Polymerlösung geändert und vom Punkt A ausgegangen, so stellt man fest, daß man je nach Art und Menge der Lösungsmittelbestandteile zu den Punkten C, D oder E auf der Geraden $\overline{FP}$ gelangt. (B. Kunst und B. Floreani (1973); P.M.Fahey und F.E. Grethlein (1971)).

EINFLUSS DER FÄLLUNGSKINETIK

- I - F DIFFUNDIERT LANGSAMER ALS L
- II - GLEICHE DIFF.-GESCHW.
- III - F DIFFUNDIERT SCHNELLER ALS L

A-A' - PARTIELLE VERDAMPFUNG
VON L

ABB.5



Die Erklärung für diese Beobachtung lieferten wieder Strathmann et al. (1971). Sie fanden, daß im Gebiet I Abb. (5) das Fällungsmittel langsamer in die Polymerlösung hineindiffundiert als das Lösungsmittel aus ihr heraus. Im Gebiet II sind die Diffusionsgeschwindigkeiten von Lösungsmittel und Fällungsmittel etwa gleich, im Gebiet III diffundiert das Fällungsmittel schneller in die Polymerlösung als das Lösungsmittel in umgekehrter Richtung.

Hier ist zu bemerken, daß die Punkte C,D,E, auf der Geraden $\overline{FP}$ nur die Gesamt-Zusammensetzung der Membran angeben, jedoch nichts über den speziellen Aufbau aussagen. Dies gilt besonders

für die "Haut" oder "aktive Schicht" einer asymmetrischen Membran, die sich in ihrer Zusammensetzung sicher von der restlichen Membran unterscheidet, zumal dann, wenn ein Verdampfungsschritt vorgeschaltet wurde.

Die Asymmetrie der nach dem Phaseninversionsverfahren hergestellten Membranen läßt sich durch die Kinetik des Fällungsvorganges erklären. Die Fällung des Polymers aus der Lösung ähnelt dem Vorgang der Kristallisation aus übersättigten Lösungen, der von Volmer (1939) untersucht worden ist. (Siehe hierzu auch R.E. Kesting (1971); M.A. Frommer et al. (1970)). Beim ersten Kontakt des Fällungsmittels mit der Polymerlösung wird schnell eine hohe Übersättigung erreicht und das Polymer fällt in sehr fein verteilter Form aus. Diffundiert das Fällungsmittel nun weiter in die Membran hinein, so ist der Grad der Übersättigung deutlich geringer. Das hat zur Folge, daß das ausfallende Polymer in sehr viel gröberer Form anfällt und damit auch gröbere Strukturen bildet.

Demnach ist die Kinetik des Fällungsvorganges für die Eigenschaften der durch Phaseninversion hergestellten asymmetrischen Membranen wesentlich. Die Fällungskinetik selbst kann durch die Art und Menge der einzelnen Lösungsmittelbestandteile beeinflusst werden.

Durch licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Fällungsvorganges konnten der Einfluß von Polymerkonzentration und Zusammensetzung des Lösungsmittels von Strathmann et al. (1975) weiter belegt werden.

2.2.2 Andere Methoden der Phaseninversionsfällung von Membranen

Phaseninversion kann auch durch kontrollierte Verdampfung eines leicht flüchtigen Lösungsmittels aus dem Dreikomponentensystem Lösungsmittel-Fällungsmittel-Polymer erreicht werden.

Die Fällung tritt hier ein, wenn durch zunehmende Fällungskonzentration die Mischungslücke erreicht wird (Abb. 5 A - A' - B' - C'). Diese Technik wurde von H.F. Pierce (1927) zuerst beschrieben und in neuerer Zeit von R.E. Kesting (1973) wieder aufgegriffen. (Siehe hierzu auch B. Kunst und S. Sourirajan (1970, 1970)). Eine andere Technik, nach der heute noch Membranen erzeugt werden, wurde von R. Zsigmondy und W. Bachmann bereits 1918 beschrieben. Hier wird die Fällung eines Zweikomponentensystems aus Polymer und Lösungsmittel durch Absorption von Fällungsmittel aus der Dampfphase bewirkt.

Besitzt das System Polymer - Lösungsmittel eine Mischungslücke bei niedriger Temperatur, so kann durch Abkühlen der Lösung Phaseninversion erreicht werden. Diese Technik wird Thermogelation genannt. Auch die Präparation von Membranen durch Gefriertrocknung ist beschrieben worden. Hier handelt es sich um eine Kombination des Verdampfungs- mit dem Thermogelationsprozess. (J.P. Agraval und S. Sourirajan (1970)). Eine weitere Technik ist die Fällung des Membranpolymers durch eine hochprozentige Elektrolytlösung wie sie zum Beispiel von E. Zisner und S. Loeb (1970) und M.A. Frommer und R. Matz und U. Rosenthal (1971) vorgeschlagen wurde (der Prozess nennt sich Salt Gelling). Diese Technik hat, vor allem bei Membranen aus Zelluloseacetat den Vorteil, daß der sonst übliche und notwendige Schrumpfprozess wegfallen kann. Es werden direkt dichte Membranen mit guten Entsalzungseigenschaften erhalten.

2.2.3 Asymmetrie durch Dichte- und Vernetzungsgradienten

1. dieser Arbeit wurde gefunden, daß in einer homogenen Membran eine Asymmetrie durch eine Vernetzungsreaktion erzeugt werden kann. Solche Membranen weisen gegenüber homogenen Membranen einen deutlich größeren Fluß und ein verbessertes Rückhaltevermögen auf (siehe hierzu auch Kapitel 6.3).

2.3 Membranmodelle

2.3.1 Das Porenmodell

Für den Transport von Solvens und Gelöstem durch Membranen bei der RO sind verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden. Im Prinzip handelt es sich um zwei Modelle: Die Porenmembran und die Lösungs-Diffusions-Membran. Die beiden Modelle stellen Extrema dar; der Übergang zwischen beiden Membrantypen ist fließend. (Rautenbach 1972). Die Verbindung zwischen beiden Modellen wird durch die Theorie der perfekten (L-D-M) und imperfekten (P-M) Membranen beschrieben (H.K. Lonsdale et al. 1965) .

Für den Wasser- und Salztransport durch Membranen aus Zelloloseacetat vom Loeb - Sourirajan -Typ sei auf eine ausführliche Literatursammlung von Sourirajan (1970) hingewiesen.

Die neueren Untersuchungen haben dazu geführt, daß sich das L - D - Modell zur Beschreibung der Transportvorgänge in Membranen immer mehr durchsetzt. (S. Peter 1965, R.F. Baddour 1965, W. Pusch 1973, A. Walch, 1974, E. Staude 1974).

Betrachtet man eine Lösung von Makromolekülen in Wasser, die durch eine Membran vom Lösungsmittel Wasser getrennt werden sollen, so kann man sich die Membran gut als sehr engmaschiges Sieb vorstellen. Die Trennwirkung einer solchen Membran würde vom mittleren Porendurchmesser und dem Durchmesser der abzutrennenden Moleküle abhängen. REM-Aufnahmen vieler bisher hergestellter Membranen zeigen auch eine deutliche Poren- oder Siebstruktur. Der Wasserfluß durch solche Membranen ist erwartungsgemäß proportional dem treibenden Druck. Der Transport des Wassers durch die kapillaren Kanäle der Membran läßt sich gut durch eine Gleichung nach Art des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes beschreiben.

Böddeker und Strathmann (1974) setzen die Stromdichten (Flüsse) und die treibenden Kräfte bei der RO in Beziehung. Die treibenden Kräfte werden durch Druck und Konzentration beeinflusst.

Für das Modell einer Porenmembran geben sie folgende Gleichung für den Solvensfluß an:

$$J_v = \frac{r^2 \omega}{8 \eta \Delta x} (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2.43)$$

wobei der Klammerausdruck die treibende Kraft darstellt.

Für den Solutfluß gilt entsprechend:

$$J_g = J_v \cdot c_G + J_d$$

Hierbei sind

- J_v = Volumenstromdichte
- J_g = Stromdichte des Gelösten
- r = Porenradius
- ω = Gesamtporosität der Membran
(freie Fläche des "Siebes")
- η = Viskosität der Lösung
- x = Porenlänge = Membrandicke
- P = Arbeitsdruck
- $\Delta \pi$ = π Feed - π Produkt
- σ = Reflexionskoeffizient; 0 = grobes Sieb
- $\sigma = 1$ = streng semipermeable Membran
- c_G = Konzentration des Gelösten in der Poren-
Flüssigkeit
- J_d = Diffusion des Gelösten im Volumenstrom

Sourirajan (1970) nimmt an, daß bei Membranen aus Zelluloseacetat vom Loeb-Sourirajan-Typ Wasser und auch Salz durch kapillare Poren in der Membran transportiert werden. Hierbei

soll das Wasser bevorzugt transportiert werden. Der Wassertransport ist dem effektiven Druck ΔP proportional, der Transport des NaCl wird auf Porendiffusion zurückgeführt und ist deswegen abhängig von dem Konzentrationsgradienten des Gelösten (NaCl) in der Membran in Normalrichtung.

Nach Sourirajan kann die Membrankonstante

$$A = \frac{PWP}{MG_{H_2O} \cdot FM \cdot 3600 \cdot \Delta P} \left[\frac{g \cdot Mol \ H_2O}{cm^2 \ sec \cdot bar} \right] \quad (2.44)$$

als Maß für die Porosität der Membran betrachtet werden. Sie bezieht sich auf den Fall der RO, bei der keine Konzentrationspolarisation auftritt; sie ist unabhängig von der Art des Gelösten

mit $PWP =$ Wasserpermeabilität ($g/cm^2 h$)
 $MG_{H_2O} =$ Molgewicht Solvens (hier: $H_2O = 18$)
 $F_M =$ effektive Membranfläche (cm^2)
 $\Delta P =$ effektiver Arbeitsdruck (bar)

Der Solvensfluß durch die Membran wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$N_B = A [\Delta P - (x_{A2}) + \pi (x_{A3})] \quad (2.45)$$

$$= \frac{DMA}{K \cdot \delta} \frac{1 - x_{A3}}{x_{A3}} (c_2 x_{A2} - c_3 x_{A3}) \quad (2.46)$$

$$= k c_1 (1 - x_{A3}) \ln \frac{x_{A2} - x_{A3}}{x_{A1} - x_{A3}} \quad (2.47)$$

Mit

$\pi =$ osmotischer Druck
 $x_{A1} =$ Molenbruch Gelöstes im Feed
 $x_{A2} =$ Molenbruch Gelöstes in der Grenzschicht

x_{A3}	=	Molenbruch Gelöstes im Produkt
x_{AM}	=	Molenbruch Gelöstes in der Membranphase
c_1	=	molare Dichte Feed
c_2	=	molare Dichte Grenzschiicht
c_3	=	molare Dichte Produkt (g Mol/ cm ³)
c_M	=	molare Dichte Membranphase
N_B	=	Solvensfluß durch die Membran (g/cm ² sec)
N_A	=	Fluss des Gelösten durch die Membran "
D_{AM}	=	Diffusionskoeffizient des Gelösten in der Membran (cm ² /sec)
K	=	Proportionalitätskonstante; aus $cx_A = Kc_M x_{AM}$
k	=	Stofftransportkoeffizient (cm/sec)
δ	=	effektive Dicke der Membran (cm)

In vielen wässrigen Lösungen - so auch in dem hier interessierenden System H₂O-NaCl bei den interessierenden Konzentrationen sind die molaren Dichten c_1, c_2 und c_3 in erster Näherung gleich, man kann daher schreiben:

$$c = c_1 = c_2 = c_3 \quad (2.48)$$

Daraus folgt für die oben angeführten Gleichungen:

$$N_B = A[\Delta P - \pi(x_{A2}) - \pi(x_{A3})] \quad (2.49)$$

$$= c \left(\frac{D_{AM}}{K \cdot \delta} \right) \frac{1 - x_{A3}}{x_{A3}} (x_{A2} - x_{A3}) \quad (2.50)$$

$$= k \cdot c (1 - x_{A3}) \ln \left(\frac{x_{A2} - x_{A3}}{x_{A1} - x_{A3}} \right) \quad (2.51)$$

Für den Fluss des Gelösten gilt entsprechend:

$$N_A = \frac{D_{AM}}{\delta} (c_{M2} x_{AM2} - c_{M3} x_{AM3}) \quad (2.52)$$

Das Verhalten einer Porenmembran in der RO soll an einem Beispiel von Strathmann (1970) im Diagramm in Abb. Nr. 6 a unten gezeigt werden. Es handelt sich um eine Membran vom Typ Diaflo PM-10 der Firma Amicon (Lexington, Mass./USA), die mit einer 0,1 % Lösung von Polymethacrylsäure getestet wurde. Im Einklang mit der Theorie steigen Produktfluß und Fluß des Gelösten linear mit dem Druck an, während das Rückhaltevermögen nahezu unabhängig vom Druck ist.

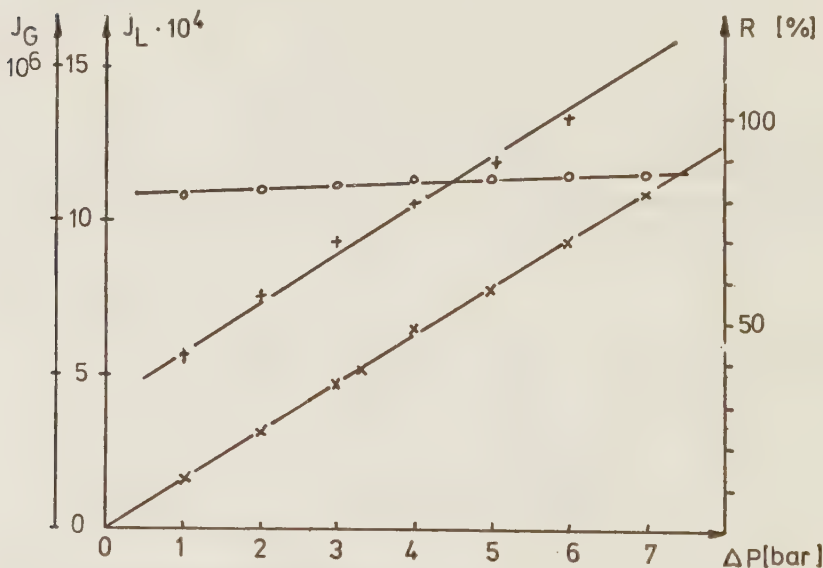


ABB.6a PORENMEMBRAN

x Produktfluß J_G
 + Fluß des Gelösten J_L
 o Rückhaltevermögen R

In der gleichen Arbeit beschreibt Strathmann (CIT 42 (17) 1095, (1970)) das Verhalten einer Celluloseacetatmembran, die nach einer Vorschrift von Manjikian (1967) hergestellt wurde. Da dieses Herstellungsverfahren eine Weiterentwicklung der Membranen vom Loeb-Sourirajan-Typ darstellt, sollte man eigentlich das einer Porenmembran erwarten.

Es zeigt sich jedoch, daß sowohl die Filtrationsgeschwindigkeit als auch das Rückhaltevermögen als Funktion des effektiven Druckes einen hyperbolischen Verlauf nehmen. Abb. 6 b.

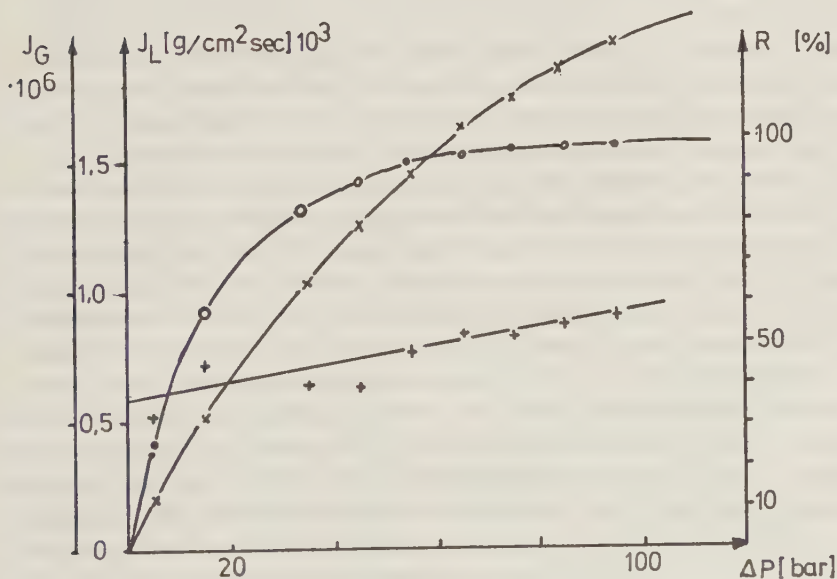
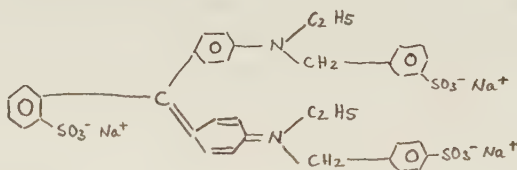


ABB.6b LÖSLICHKEITSMEMBRAN

x PRODUKTFLUSS J_G
 + FLUSS DES GELOSTEN J_L
 o RÜCKHALTEVERMÖGEN R

2.3.2 Das Lösungs-Diffusions-Modell

Diese Membran, die von Strathmann als Prototyp einer Löslichkeitsmembran bezeichnet wird, wurde mit einer 1%igen NaCl-Lösung getestet. Eine ähnliche Druckabhängigkeit beschreiben R.F. Machacek und J.O. Osburn (1973); hier wird deutlich, daß der Transport durch Poren (oder die Porenweiten) keinen Einfluß haben kann. Die Autoren beschreiben Versuche zur Trennung eines Systems mit Hilfe von Hohlfasermembranen aus Nylon 6.6 durch RO. (Farbstoff Eriglaucin).



Dabei zeigt sich, daß der Farbstoff, dessen Moleküldurchmesser größer als der Ionendurchmesser der Na^+ und Cl^- Ionen ist, sehr viel schneller durch die Membran permeierte als das NaCl. Bei homogenen Membranen aus PVA konnte durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Wasserpermeation gezeigt werden, daß es sich um eine Lösungs-Diffusionsmembran handelt (S.Peter (1965)). In Übereinstimmung mit diesem Befund fanden Peter und Mittelstädt (1973), daß bei homogenen Membranen aus PVA DMSO praktisch genau so schnell wie Wasser permeiert, Aceton jedoch schlechter. Das ist darauf zurückzuführen, daß Wasser und DMSO gute Lösungsmittel für PVA sind, Aceton jedoch ein Fällungsmittel ist. L'Hermite wies bereits 1855 darauf hin, daß bei den von ihm untersuchten Membranen der Stofftransport wahrscheinlich auf einem Lösungs-Diffusions-Mechanismus beruhe. Das heißt, daß die durch die Membran transportierten Lösungskomponenten sich in der homogenen Gelschicht der Membran ("aktive Schicht") lösen; in der Membran werden sie dann durch Diffusion weiter befördert.

Die treibende Kraft ist in diesem Falle der Gradient des chemischen Potentials in Richtung der Normalen der Membran (Schlögl 1964).

Die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Spezies hängt von der Aktivierungsenergie ab, die für die Platzwechselprozesse innerhalb der Polymermatrix der Membran benötigt wird. Für den Transport gelöster Teilchen hängt die Aktivierungsenergie von der Größe der diffundierenden Teilchen, der Größe und Festigkeit ihrer Solvathüllen sowie der Größe der Solvathüllen der polaren Gruppen in der Membran ab. Für den Lösungsmitteltransport ist die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Membran und permeierenden Teilchen maßgebend. Da auch die Beweglichkeit der Polymerketten von Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit ist, sollte das Ziel jeder Membranentwicklung sein, definierte, dreidimensionale Netzwerke aufzubauen, die einerseits eine "Maschenweite" haben, die Solvatcluster in der Membran unterdrückt, andererseits jedoch die Anzahl funktionseller Gruppen im Netzwerk aufweisen, die für das jeweilige Trennproblem optimal ist. Am Beispiel des Aufbaues von Membranen aus Polyimiden konnte A. Walch (1974) diese Anschauung bestätigen. Der Produktfluß durch eine solche Membran steigt, wie auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Filmen, mit zunehmendem Wassergehalt der Membran, der Rückhalt fällt jedoch mit zunehmender Clusterbildung des Solvens ab. Daraus folgt, daß für die Trennung wässriger Systeme am besten Membranen aus hydrophilen Polymeren mit hohem Anteil an hydrophilen Gruppen, jedoch kontrollierter Kettenbeweglichkeit und damit kontrollierter Quellung geeignet sind. Eine wichtige Eigenschaft, die ein Polymeres besitzen muß, das zur Abtrennung von Wasser aus Lösungen dienen soll, ist die Fähigkeit des Polymermaterials, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

Demnach leuchtet ein, daß der Stofftransport durch eine Lösungs-Diffusions-Membran durch eine Gleichung nach der Art des 1. Fick'schen Gesetztes beschrieben werden kann.

In einer idealen Löslichkeitsmembran beruht der Stofftransport somit auf einer molekularen Diffusion, bei der eine Koppelung der Materieströme vernachlässigt werden kann (U. Merten 1966; W.E. Clark 1963; Saier 1975). Hier ist der Reflexionskoeffizient $\sigma=1$. Die Stromdichte einer beliebigen Komponente i durch die Membran kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$J_i = \frac{D_{iM} \cdot k_i \cdot c_i}{RT \cdot x} \left(\bar{v}_i \Delta P - \frac{RT}{c_i} \Delta c_i \right) \quad (2.53)$$

- mit
- J_i = Materiestrom Komponente i durch Membran
 - D_{iM} = Diffusionskoeffizient Komponente i in der Membran
 - k_i = Verteilungskoeffizient Komponente i zwischen Membran und Feed
 - c_i = Konzentration i im Feed
 - Δc_i = Konzentrationsdifferenz i zwischen Feed und Produkt
 - $\bar{v}_i$ = partielles molares Volumen Komponente i
 - ΔP = Arbeitsdruck
 - R = Gaskonstante
 - T = absolute Temperatur
 - Δx = Dicke der "aktiven Schicht"

Betrachtet man verdünnte Lösungen, so kann der Konzentrations-therm ($RT \cdot c_i/c_i$) in Gleichung (2.53) durch $\bar{v}_i \Delta \pi$ ersetzt werden mit

$$\Delta \pi = \pi_{\text{Feed}} - \pi_{\text{Produkt}}$$

Daraus folgt für die Stromdichte des Solvens:

$$J_L = \frac{D_{LM} k_L c_L \bar{v}_L}{RT} \left(\frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} \right) \quad (2.54)$$

Der Index L bezieht sich in Gleichung (2.54) auf das Lösungsmittel, $(\Delta P - \Delta \pi) =$ effektiver Arbeitsdruck.

Will man die Stromdichte J_S des Gelösten beschreiben, so kann bei einer verdünnten Lösung der Drucktherm $(\bar{v}_i P)$ gegenüber dem Konzentrationstherm vernachlässigt werden (W.E.Clark 1963), es folgt dann:

$$J_S = \frac{D_{SM} \cdot k_S}{\Delta x} \left(\frac{\Delta c_S}{\Delta x} \right) \quad (2.55)$$

Der Index S in Gleichung (2.55) bezieht sich auf das Gelöste. In Analogie zum Ohm'schen Gesetz beschreiben in Gleichung (2.54) und (2.55) die Faktoren

$$(\Delta P - \Delta \pi) / \Delta x$$

$$\text{und } (\Delta c_S) / \Delta x$$

eine Art "Leitfähigkeit" der Membranen, die für das Solvens möglichst groß sein soll. Die in den Klammern stehenden Faktoren beschreiben die treibenden Kräfte.

Bei Löslichkeitsmembranen beruht die Selektivität im Wesentlichen auf der Differenz der Verteilungskoeffizienten k_L und k_S von Solvens und Gelöstem. Der Ionen- oder Molekülradius der zu trennenden Substanzen geht hier nur in den Diffusionskoeffizienten der Transportgleichungen ein, da nach Einstein der Diffusionskoeffizient dem Radius des permeierenden Teilchen umgekehrt proportional ist. (Einstein 1905).

Löst sich das Gelöste bevorzugt in der Membran - etwa aufgrund seiner größeren Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Polymer zu bilden oder weil er als "Weichmacher" für das Polymer

geeignet ist, so wird das Gelöste bevorzugt transportiert. Versucht man zum Beispiel, Phenol in wässriger Lösung mit Hilfe von Zelluloseacetatmembranen durch RO abzutrennen, so beobachtet man einen "negativen Rückhalt", das heißt, Phenol wird im Permeat abgereichert (Voraussetzung ist allerdings, daß die Zelluloseacetatmembranen phenolbeständig sind, was in der Regel nicht der Fall ist). (Siehe hierzu W. Pusch und P. Walmann (1968), H.K. Lonsdale et al. (1967), T.Matsuura et al. (1972, 1973, 1974, 1974)) .

Die ideale, diffusionskontrollierte Löslichkeitsmembran ist ein Grenzfall. Bei realen Membranen liegt im allgemeinen eine "Flußkoppelung" der permeierenden Substanzen vor, das heißt, die einzelnen Spezies beeinflussen sich gegenseitig in ihrem Transportverhalten. Hier sei besonders auf die Arbeiten von Pusch (73, 74, 74, 75) zu diesem Problem hingewiesen. Der Grad der Flußkoppelung zeigt die Abweichung vom Verhalten einer idealen Löslichkeitsmembran an. Die Geschwindigkeit des Stofftransportes in einer Löslichkeitsmembran ist, bedingt durch den Diffusionsvorgang, bei gleicher treibender Kraft um einen Faktor 10 bis 100 geringer als in einer Porenmembran.

In die Transportgleichungen für beide Membranmodelle geht die reziproke Membrandicke ein. Da aus wirtschaftlichen Gründen die Stromdichte durch die Membran möglichst groß sein soll, folgt, daß die Membranen möglichst dünn sein müssen. (H.D.Saier und H. Strathmann (1975), K.W. Böddiker und H. Strathmann (1974)).

Beim heutigen Stand der Herstellungstechnik ist es nicht möglich, handhabbare fehlerfreie Polymerfilme ohne Träger von weniger als $10\mu\text{m}$ Dicke herzustellen. Zum Beispiel findet man für eine homogene Zelluloseacetatmembran bei einem hydrostatischen Druck von 100 (bar) die Filtrationsleistung für Meerwasser zu $0,0064 \text{ (m}^3/\text{m}^2 \text{ d)}$.

Um wirtschaftliche interessant zu sein, müßte der Fluß wenigstens um einen Faktor 100 größer sein, das heißt, die Membran dürfte nicht mehr als 0,1 bis 0,2 μm dick sein.

Dieses Problem wurde durch die Entdeckung der asymmetrischen Membran durch Loeb und Sourirajan (1959, 1960) gelöst. Über Bildung und Aufbau asymmetrischer Membranen soll im Folgenden berichtet werden.

2.4 Beschreibung des polymeren Ausgangsmaterials für die Membranherstellung.

Polyvinylalkohol, im Folgenden kurz als PVA bezeichnet, ist ein Polymeres des in monomerer Form unbekannten Vinylalkohols. Hermann und Mitarbeitern gelang (1927) zum ersten Male die Darstellung des polymeren Vinylalkoholes durch Polymerisation von Vinylacetat zu Polyvinylacetat (PVAc) und dessen anschließende alkalische Verseifung. Verseifung im sauren Bereich ist ebenfalls möglich.

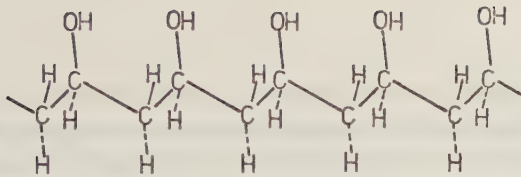
Mas Molgewicht der Monomereinheit - $(\text{CH}_2 - \text{CHOH})_n$ - beträgt 44, die Polymerisationsgrade der technisch verwendeten Produkte reichen von etwa 100 bis zu einigen 1000. Es handelt sich dabei im allgemeinen um weiße bis gelbliche Pulver oder Flocken. Die Angaben über das wirkliche spezifische Gewicht reichen von 1,26 (g/cm^3) (J. Jones, 1943) bis 1,5810 (g/cm^3) (W.O. Herrmann und W. Haehnel 1927). Der Schmelzpunkt ist unter Normaldruck nicht messbar, da bereits ab etwa 160°C eine irreversible inter- oder intramolekulare Verätherung unter Wasserabspaltung eintritt (J. Jones, s.o.). Bei einem Druck von 1000 (Atm.) und einer Temperatur von 250°C läßt sich PVA jedoch unzersetzt schmelzen (W.O. Herrmann und W. Haehnel s.o.).

Von seinem Verhalten her ist PVA verwandt mit dem Zucker, der Stärke und der Zellulose. Biologisch ist er körperverschmelzbar, wird in das Bindegewebe eingebaut und sogar in Fettgewebe verwandelt. Intravenöse Injektionen von PVA-Lösungen, speziell jedoch Lösungen seiner Schwefelsäureestern, bewirken eine schnelle Abnahme der Erythrocytenzahl und des Hämoglobingehaltes. Größere Konzentrationen an PVA-Schwefelsäureestern können zur völligen Unterdrückung der Blutgerinnung führen (W.C. Hueper 1940).

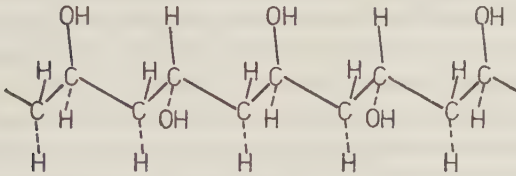
Aufgrund seiner ausgezeichneten Körperverträglichkeit wird PVA in der Humanmedizin als Trägerstoff oder als Depotträger für zahlreiche Arzneimittel sowie als gut resorbierbares Naht- oder Versteifungsmaterial in der Chirurgie verwandt (F. Kainer, 1948).

Nach Staudinger et al. stellt PVA ein 1.3-Glykol dar. (H. Staudinger et al. 1927 und H. Staudinger 1940). Ein Gehalt an 1.2-Glykol kann bei hochreinen Produkten praktisch ausgeschlossen werden (C.S. Marvel 1943), steigt aber auch bei weniger reinen Produkten kaum über 1,5% (C.S. Marvel 1943). Wie noch gezeigt werden soll, werden die Eigenschaften des PVA stark von seinem sterischen Aufbau beeinflusst. Nach Natta (56,64,65) kommen für die Primärstruktur des PVA die in Abb. (7) gezeigten drei Anordnungen in Frage.

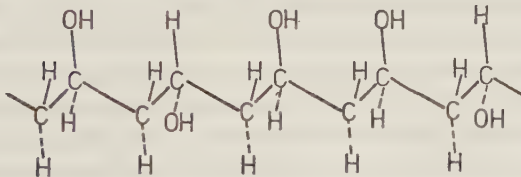
Röntgenstrukturanalysen gereckter Fasern (R.C.L. Mooney, 1941) zeigen, daß PVA aus langen Kettenmolekülen aufgebaut ist, die so orientiert sind, daß jeweils zwei Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen über die Hydroxylgruppen verbunden sind. Diese Messungen wurden an PVA-Fasern durchgeführt. Eine Projektion der Atomanlagen auf die 101-Ebene zeigt die folgende Abbildung (8) :



ISOTAKTISCH

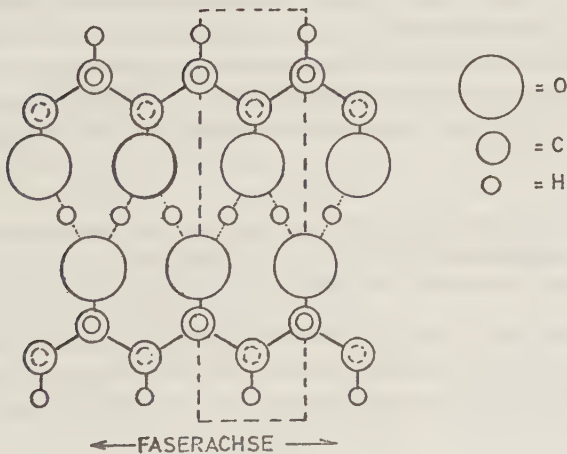


SYNDIOTAKTISCH



ATAKTISCH

ABB.7 STERISCHE ANORDNUNGEN VON PVA



4/35

ABB.8 PROJEKTION DER ATOMLAGEN IN PVA-KETTEN AUF DIE 101-EBENE

Auch die Neigung zur Kristallisation wird beim PVA durch die Taktizität beeinflusst. In der Reihenfolge ataktisch-syndiotaktisch - isotaktisch nimmt die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden zu, gleichzeitig nimmt in derselben Richtung die Kettenbeweglichkeit ab. Der Ordnungsgrad in gequollenem PVA, der aus ataktischem Material hervorgeht, kann größer sein als im festen Zustand (W.J.Driest (1951)). In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, daß die Einlagerung von Wasser in die Polymermasse an den Fehlstellen zwischen den Kristalliten beginnt. Die Kristallite im PVA können durch Dehnung oder Zug, besonders in der Wärme (80-90°C) ausgerichtet werden (D. Braun et al. , 1971). Das führt dazu, daß durch die Orientierung der Ketten die Ausbildung von H-Brückenbindungen so stark zunimmt, daß sich die Eigenschaften des Polymers drastisch verändern. O.Bayer (1968) zeigte zum Beispiel, daß ein PVA-Faden unter starker Zugbelastung selbst in Wasser von 95°C nicht löslich ist. Fällt die Zugbelastung weg, löst sich der Faden sofort vollständig auf. Hieraus wird deutlich, daß die Wasserbeständigkeit des Materials mit steigender Kristallinität zunimmt. Ebenso wirkt sich zunehmende Stereoregularität aus, wobei der hochgradige syndiotaktische PVA die größte Wasserresistenz aufweist. Größere Taktizität führt jedoch beim PVA nicht unbedingt auch zu größerer Kristallinität. Die Reihenfolge der Kristallisationsfähigkeit ist: ataktisch - isotaktisch - syndiotaktisch. Siehe dazu J.F.Kenney et al. (1966), H.E.Harris (1966), H.V. Friedlander (1966). In der angegebenen Reihenfolge nimmt die Kristallisationsfähigkeit zu.

2.4.1 Darstellung und Analyse von PVA mit definierter Taktizität

Untersuchungen des sterischen Aufbaus von PVA gingen aus von der unterschiedlichen Kristallisierbarkeit von Polyvinylalkoholen, die nach verschiedenen Methoden dargestellt worden waren.

C.W. Bunn (1948, 1954) stellte nach infrarotspektrometrischen Untersuchungen fest, daß PVA, der durch Verseifung von Polyvinylacetat dargestellt worden war kristallisiert, aber keine Stereoregularität aufweist. Da sich zeigte, daß erhöhte Kristallinität und gesteigerte Taktizität die Eigenschaften des PVA wesentlich verändern können, wurde von vielen Autoren versucht, stereoreguläre Polymere darzustellen.

Untersuchungen von Haas et al. (1956) ergaben, daß durch Verseifung von PVAc stets nur ataktische Polymere dargestellt werden können, geht man jedoch vom Polyvinyltrifluoracetat aus und verseift zu PVA, so erhält man deutlich geordnetere Strukturen. Fujii et al. (1964) zeigten, daß durch Verseifung von Polyvinylformiat (PVF), das durch freie radikalische Polymerisation bei niedrigen Temperaturen dargestellt worden war, überwiegend syndiotaktische Produkte entstehen. Auch die Darstellung von isotaktischen Polymeren ist möglich. Man geht hierzu von den leicht darstellbaren Polyvinyläthern mit sperrigen Äthergruppen aus.

Geht man zum Beispiel von Polyvinyläther oder Polyvinyl-t-Butyläther aus und behandelt mit HBr so erhält man überwiegend isotaktische Produkte.

Diese Strukturen wurden durch Röntgenuntersuchungen (R. Mooney, 1941; K. Fujii 1964), Infrarotuntersuchungen (K. Fujii 1964), T. Higashimura 1964 u.a.) sowie Kernresonanzspektrometrie (W.C. Tincher, 1965) nachgewiesen. Die Voraussagen von Fordham (1959) wurden hierdurch voll bestätigt.

Aus den oben angeführten Untersuchungen ergibt sich, daß niedrige Polymerisationstemperaturen bei den Ausgangspolymeren bevorzugt zu stereoregulären Produkten führen. Bei Temperaturen über 0°C

kann man nach Higashimura (1964) nur zu stereoregulären Produkten gelangen, wenn eine starke Wechselwirkung zwischen Monomer und Katalysator bei der Polymerisation stattfindet. Niedrige Polymerisationstemperaturen führen außerdem zu stark verminderten Gehalten an 1,2-Glykol (zum Beispiel von 1,06 auf 0,23 %). Ebenso steigt bei sinkender Polymerisationstemperatur die Glastemperatur und die Lösungsmittelbeständigkeit der Vinylpolymere.

Die Lösungsmittel bei der Polymerisation haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Produkte soweit sie nicht mit dem Monomer in Wechselwirkung treten. Die Verseifung der verschiedenen Ester usw. mit Alkali ändert nach J.G. Pritchard (1963) nicht die Konfiguration des entstehenden PVA.

Die eben genannten Strukturmerkmale führen zu einem typischen Verhalten gegenüber Lösungsmitteln. Ähnlich wie Zucker löst sich PVA in organischen Lösungsmitteln nur in wenigen Ausnahmen. Dies ist zum Teil auf die oben genannten sterischen Gründe, zum Teil jedoch einfach auf seinen Gehalt an Hydroxylgruppen zurückzuführen. Das beste Lösungsmittel für PVA ist Wasser; gute organische Lösungsmittel sind Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF). Formamid löst PVA in der Wärme. Andere Lösungsmittel wie Äthylenglykol, Glycerin und ähnliche Verbindungen lösen PVA in geringem Maße und nur in der Hitze. Beim Abkühlen fällt der PVA praktisch vollständig wieder aus. Die Löslichkeit des PVA in Wasser ist zudem noch abhängig vom mittleren Molekulargewicht, dem Gehalt an Acetylgruppen und der Temperatur. Unbehend zeigte (1961), daß für das System PVA-Wasser eine geschlossene Mischungslücke mit oberem und unterem kritischen Entmischungspunkt existiert. Die Mischungslücke wächst mit steigendem Acetylgruppengehalt und steigendem Molekulargewicht des PVA.

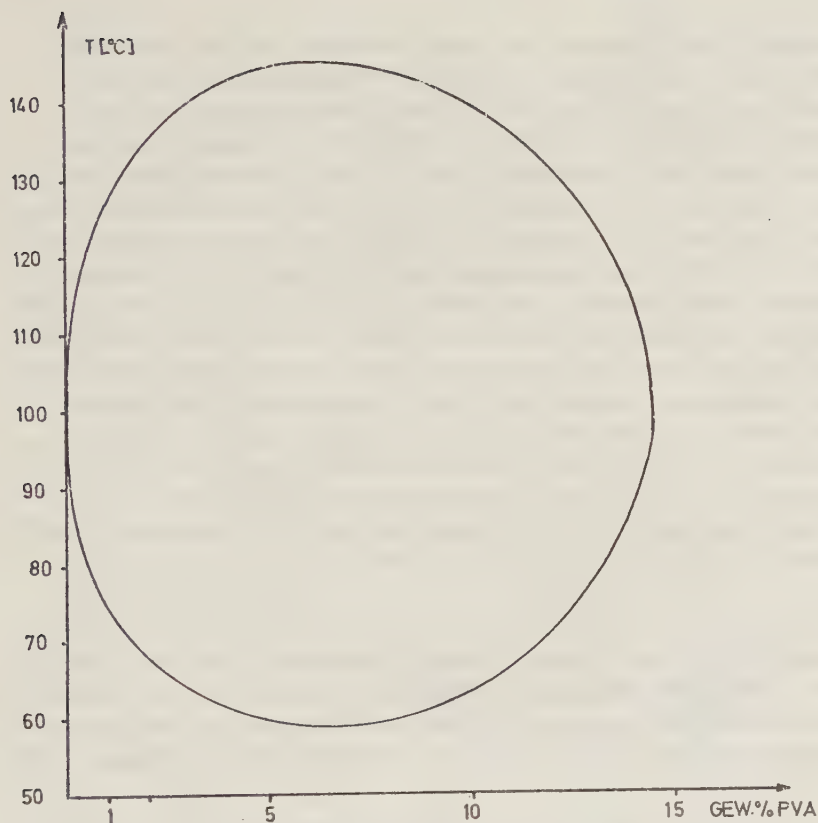


ABB.9
GESCHLOSSENE MISCHUNGSLÜCKE
SYSTEM PVA-H₂O [MG PVA=140000]

Beim Lösen von PVA in Wasser empfiehlt es sich, die Temperatur zu erhöhen um vernünftige Lösegeschwindigkeiten zu erhalten. Das liegt daran, daß zunächst intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gespalten werden müssen, bevor eine Solvation der Hydroxylgruppen und damit eine Lösung erreicht werden kann (Moore 1968).

Frühere Untersuchungen über die Verwendbarkeit von PVA als Membranmaterial führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Sourirajan stellte fest (1970), daß Membranen aus PVA, die durch thermische Verätherung wasserunlöslich gemacht worden waren, weder befriedigenden Fluß noch ein ausreichendes Rückhaltevermögen für Kochsalz aufwiesen. Ihre chemische Beständigkeit ließ ebenfalls zu wünschen übrig. Mittelstädt zeigte, daß aus PVA, PVAc, Polyvinylacetal und Polyvinylbutyral symmetrische und auch asymmetrische Membranen hergestellt werden können (1973). Die asymmetrischen Filme des Autors zeigten einen Fluß, der fast schon an die Leistungen heute gebräuchlicher Zelluloseacetatmembranen heranreicht. Ihre Trennleistung für Kochsalz und andere anorganische Salze in wässriger Lösung, sowie für organische Verbindungen niedrigen Molekulargewichtes war jedoch für die technische Anwendung nicht ausreichend. Außerdem ließen ihre mechanische wie auch die chemische Stabilität zu wünschen übrig.

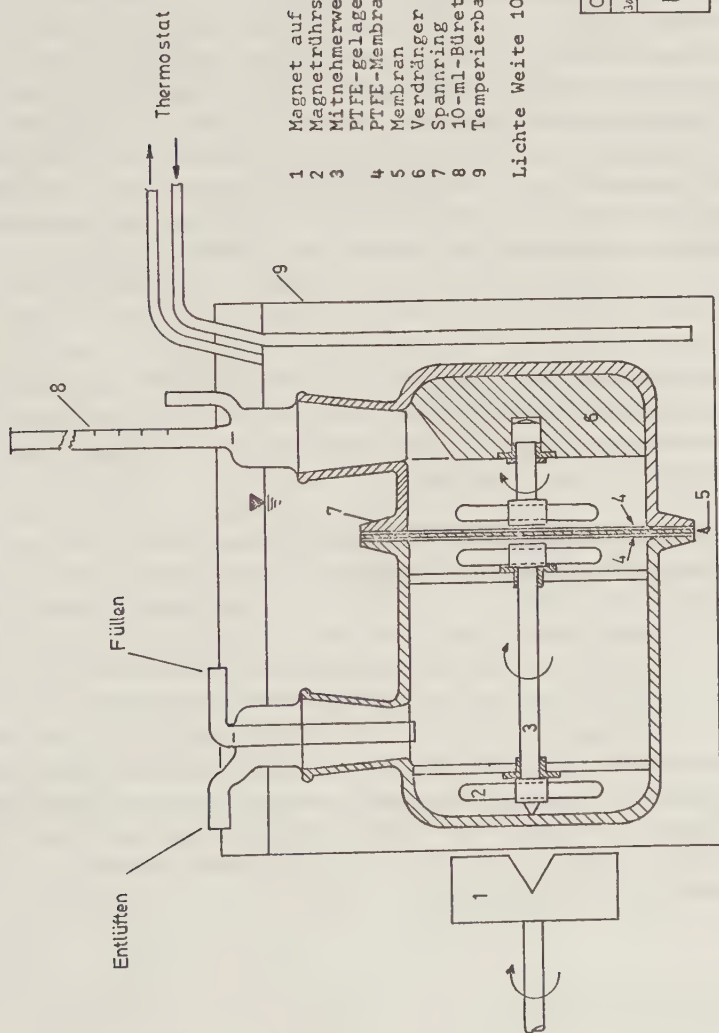
Es wurden daher in dieser Arbeit nach Verbindungen des PVA gesucht, die eine bessere chemische Resistenz besitzen. Weiterhin sollte nach einem Verfahren zur Stabilisierung der Membranen Ausschau gehalten werden. Für diese Arbeit wurden ataktische Polyvinylalkohole der Fa. Wacker verwendet. (Mitt. Wacker 1975).

3. Versuchsapparaturen und Durchführung der Messungen

3.1 Osmose

3.1.1 Apparatur für die Osmose

Für die Untersuchung der osmotischen Eigenschaften der Membranen wurde eine Apparatur hergestellt, die in Abb. 10 im Längsschnitt dargestellt ist. Die Zelle besteht aus zwei Planflanschkolben aus Duran 50 (NW 100) mit je einer Schliffhülse NS 29 parallel zum



- 1 Magnet auf Motorachse
- 2 Magnetführstab
- 3 Mitnehmerwelle,
- PTFE-gelagert
- 4 PTFE-Membranstütze
- 5 Membran
- 6 Verdränger mit Lager
- 7 Spannring
- 8 10-ml-Bürette 1/50
- 9 Temperierbad

Lichte Weite 100 mm Ø

- 51 -

OSMOSE - APPARATUR	
30.10.71 Jde	I.T.C II
M 1:2	N. HESE

Flansch. Die Membran (5), die bei Bedarf durch gelochte Teflon-Folien (4) gehalten werden kann, trennt den Raum mit großem Volumen (Lösungsseite ; 1000 cm^3) von dem mit kleinem Volumen (Lösungsmittelseite ; 150 cm^3). Die Membranfläche beträgt $78,5 \text{ (cm}^2\text{)}$. Die Abdichtung der beiden Räume gegeneinander und der Apparatur nach außen wird durch Einspannen des Membran-Randes zwischen den Planflansch durch einen Spannring mit variabler Anpresskraft erreicht. Turbulente Durchmischung der Zelle zur Unterdrückung der Konzentrationspolarisation wird durch schnelles Rühren direkt über der Membran angestrebt. Die Rührer werden berührungslos von außen magnetisch angetrieben. Die Achsen der Magnetrührer aus Hart-PVC sind in Teflonbuchsen gelagert, dies bewirkt einen besonders leichten Lauf. Die Hülsen NS 29 nehmen auf der Lösungsseite einen Holstopfen mit Füll- und Entlüftungsstutzen und auf der Lösungsmittelseite eine 10 ml-Bürette 1/50 mit Entlüftungsstutzen auf. Die Zelle wird zur Temperierung in ein Thermostatenbad eingesetzt. Der magnetische Antrieb liegt an der Außenseite des Temperierbades.

Die zu untersuchenden Membranen und Lösungen kommen nur mit Duranglas, Teflon und Hart-PVC in Berührung. Eine Verfälschung der Meßergebnisse durch lösliche Korrosionsprodukte, wie sie häufig in Metallapparaturen auftreten, wird somit ausgeschlossen. Es können daher auch stark aggressive Lösungen (z.B. H_2S + NaCl in H_2O), p_{H} -Einflüsse und Temperatureffekte einzeln oder zusammen untersucht werden. Die Zelle läßt sich bequem füllen und entleeren, Zerlegung, Reinigung und Einbau neuer Membranen erfordern nur wenige Handgriffe. Temperaturkonstanz läßt sich bei geeigneter Arbeitsweise in wenigen Minuten erzielen. Das Verhalten der Membran sowie die Arbeit der Rührer können während der Messung von außen beobachtet werden.

3.1.2 Durchführung der Messung bei der Osmose

Ein in destilliertem Wasser gequollenes kreisrundes Membranstück von 130 mm $\varnothing$ wird auf den Planflansch des größeren Kolben aufgelegt, der kleinere Kolben aufgesetzt und die Apparatur durch den Spannring geschlossen. Die Zelle wird dann mit temperiertem destilliertem Wasser gefüllt und ca. 30' in das Temperierbad eingesetzt. Danach wird das Wasser rasch ausgeleert und die temperierte Versuchslösung eingefüllt. Nach Wiedereinsetzen in den Thermostaten ist nach etwa 5 - 10' Temperatenausgleich erreicht. Nun wird bei konstanter Temperatur und Drehzahl des Magnetrührers der Wasserfluß durch die Membran als Funktion der Zeit mit Hilfe der Mikrobürette und einer Stoppuhr gemessen.

Untersucht man Lösungen, bei denen nur Wasser durch die Membran transportiert wird, das Gelöste also nicht permeiert, so ist der Wasserfluß in 1. Näherung konstant, solange die Änderung der Konzentration in der Lösung vernachlässigbar ist. Löcher und sonstige Fehlstellen in der Membran bewirken einen veränderlichen Wasserfluß. Zusätzlich wird in jedem Fall kontrolliert, ob außer Wasser auch die gelöste Substanz permeierte.

3.2 Umgekehrte Osmose

3.2.1 Apparaturen für die umgekehrte Osmose

Zur Untersuchung von Membranen unter den Bedingungen der umgekehrten Osmose wurden zwei verschiedene Apparaturen verwendet. Ihre Prinzipschaltbilder sind in Abb. (11 + 12) dargestellt.

3.2.1.1 Kreislaufapparatur mit gerührter Zelle

Das Temperiergefäß, in dem der 10-l-Vorratsbehälter und der Eintauch-Umlaufthermostat stehen, ist ein mit Wasser gefüllter Glasbehälter (800 x 360 x 460 mm). Die freie Wasseroberfläche

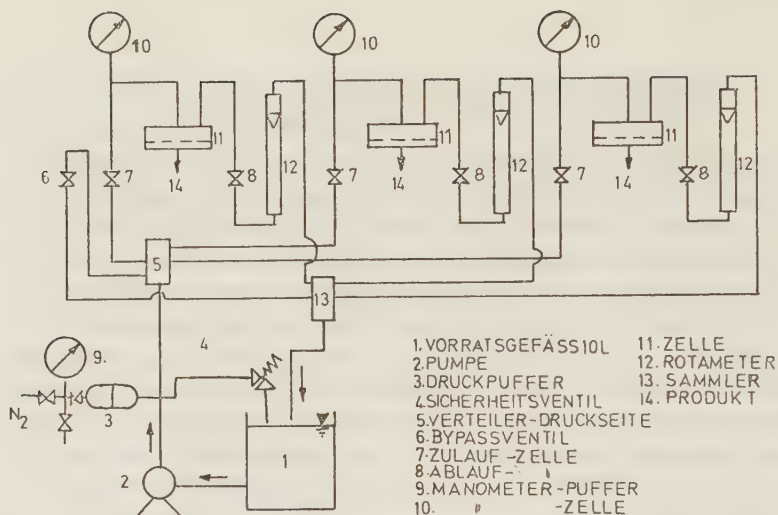


ABB.11 3-ZELLEN-ANLAGE

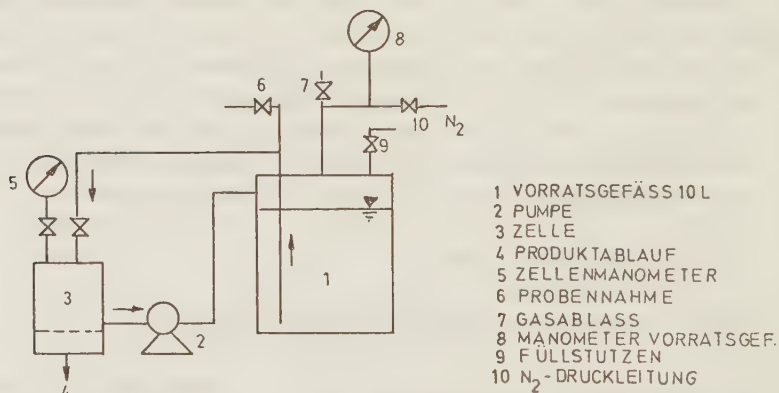
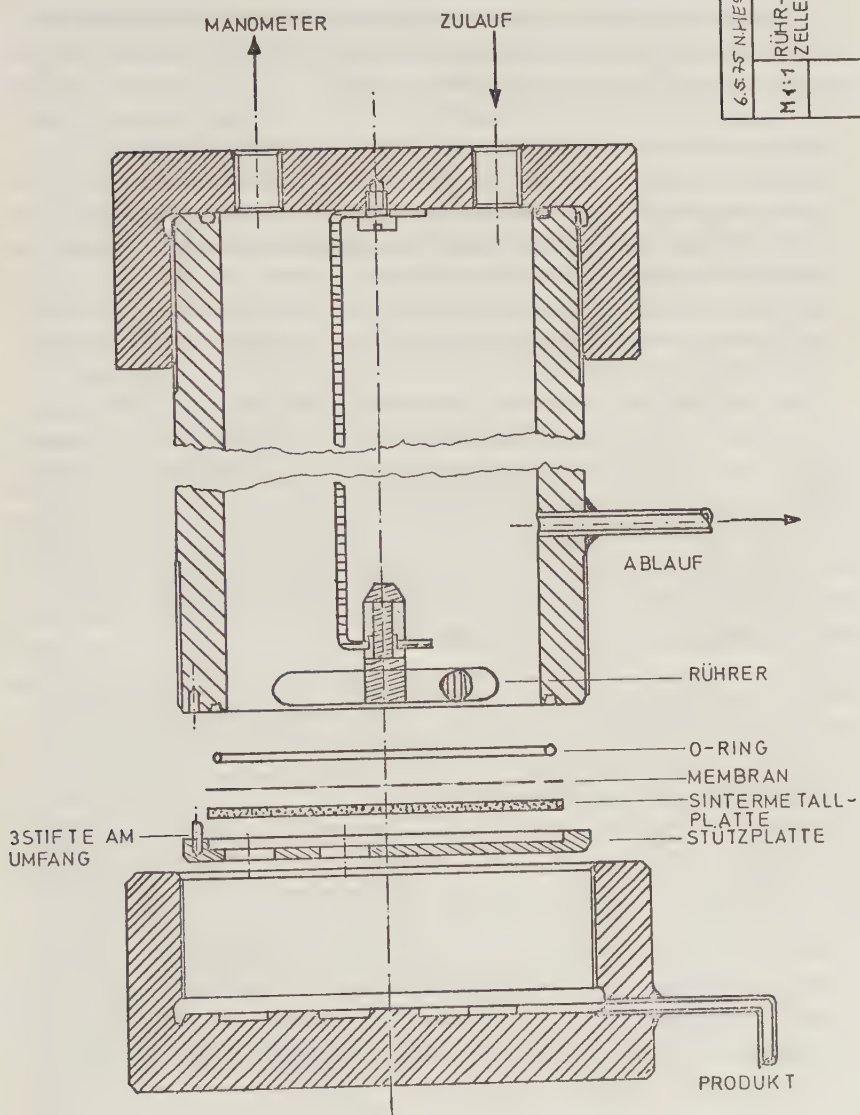


ABB.12 KREISLAUFANLAGE

9.5.75 N. HESE		
	SCHALT- BILDER	

6.575 N.H.E.S.E.	
	M 1:1 RÜHR-ZELLE



ist mit einer schwimmenden Abdeckung von Polypropylenkugeln mit 20 mm $\varnothing$ versehen (Euromatickugeln), um Wärme- und Verdampfungsverluste zu verhindern.

Die Versuchslösung wird durch eine Kolbenpumpe mit einer Leistung von 4900 (ml/h) umgepumpt. Der Gasraum über der Versuchslösung im 10-l-Vorratsgefäß dient als Puffer. Die beiden an der Apparatur befindlichen Manometer lassen Störungen im Druckkreislauf durch Pulsation oder voneinander abweichende Anzeige sofort erkennen.

Die Membran befand sich in einer zylindrischen Hochdruckzelle aus VA-Stahl mit 10 mm Wandstärke. Sie ist mit Zu- und Ableitungen für die im Kreislauf geführte Lösung versehen. Die Zelle ist in Abb.(13) im Längsschnitt dargestellt. Sämtliche Zellenteile, die mit der Versuchslösung in Kontakt kommen, sind mit Teflon beschichtet. Der Magnetrührer befindet sich 0,5 - 1 mm über der Membranoberfläche. Durch schnelles Rühren wurde direkt über der Membran eine turbulente Strömung erzeugt. Dadurch sollte die unerwünschte Konzentrationspolarisation nach Möglichkeit gering gehalten werden (Abb. 13).

Die Beeinflussung der Transportvorgänge durch die Membran in Folge von Konzentrationspolarisation konnte bei den vorliegenden Versuchsbedingungen vernachlässigt werden, wie entsprechende Versuche zeigten (Mittelstädt, pers.Mitt. 1972). Die Zelle nimmt Membranen mit einem $\varnothing$ von 76 mm auf, die effektive Membranfläche beträgt 39,2 (cm²). Das Volumen der Druckzelle beträgt 400 ml, sie ist für einen Betriebsdruck von 1-110 (bar) bei Zimmertemperatur ausgelegt. Als Stütze für die Membran dient eine Sintermetallplatte, auf die die Membran mit der aktiven Schicht nach oben ausgelegt wird (bei Membranen ohne eigenen Träger mit Filterpapierzwischenlage). Die Platte ihrerseits wird von einer Sieblochplatte getragen, Diese Stützplatte ist mit drei Zapfen an ihrem oberen Rand versehen, die in ent-

sprechende Löcher an der Unterseite der zylindrischen Zellenwandung eingesetzt werden. Auf diese Weise wird die Membran bei Schließen der Zelle gegen Beschädigung durch eine Drehbewegung geschützt. Die Bodenkappe mit dem Ablaufstutzen drückt beim Aufschrauben die Sintermetallplatte mit der Membran gegen den in einer Nut der Zellenunterseite liegenden O-Ring und bewirkt so die Abdichtung.

Die Zelle ist an ihrer Außenseite eng mit Calorex-Schläuchen bewickelt, die durch den Umlaufthermostaten des Temperierbades für den 10-l-Vorratsbehälter auf der Temperatur des Temperierbades gehalten werden. Darüber hinaus sind Zelle und Rohrleitungen durch Styropor und Alufolie gut wärmeisoliert.

3.2.1.2 Dreizellenapparatur (Typ HTS-3, Berghof)

Bei dieser Anlage werden Zellen verwendet, die horizontal teilbar sind und im Betrieb durch einen Spannring zusammengehalten werden. Die Dichtung erfolgt über einen O-Ring (siehe Abb. 14). Das Zellenunterteil nimmt eine Sintermetallplatte auf, die die Membran stützt. Das Oberteil der Zelle, das die Lösungszuleitung und Soleableitung enthält, drückt einen O-Ring auf den Membranrand und dichtet so die Zelle ab. Die Versuchslösung wird zentrisch eingepumpt, radial über die Membran geführt, in einem Ringkanal am Rande gesammelt und hinausgeleitet. Der Abstand der Membranoberfläche vom Zellenoberteil beträgt weniger als 1 mm. Die erzeugte Strömungsgeschwindigkeit über der Membranoberfläche ist groß genug um die Konzentrationspolarisation vernachlässigbar klein zu halten. Das Produkt wird nach Durchtritt durch die Membran unterhalb der Sintermetallplatte gesammelt und zentrisch durch den Zellenboden abgeführt.

Die effektive Membranfläche beträgt $39,6 \text{ cm}^2$, der maximale Betriebsdruck 110 (bar), das Zelleninnenvolumen weniger als 5 cm^3 . In der Anlage sind drei Zellen parallel geschaltet. Der Betriebsdruck wird mit einer Kolbenpumpe erzeugt, die Einstellung des Arbeitsdruckes erfolgt über Bypass-, Zu- und Ablaufventile der Zellen (Prinzip des kontrollierten Lecks). Jede Zelle ist mit einem Manometer auf der Druckseite und mit einem Durchflußrotameter auf der Normaldruckseite ausgerüstet.

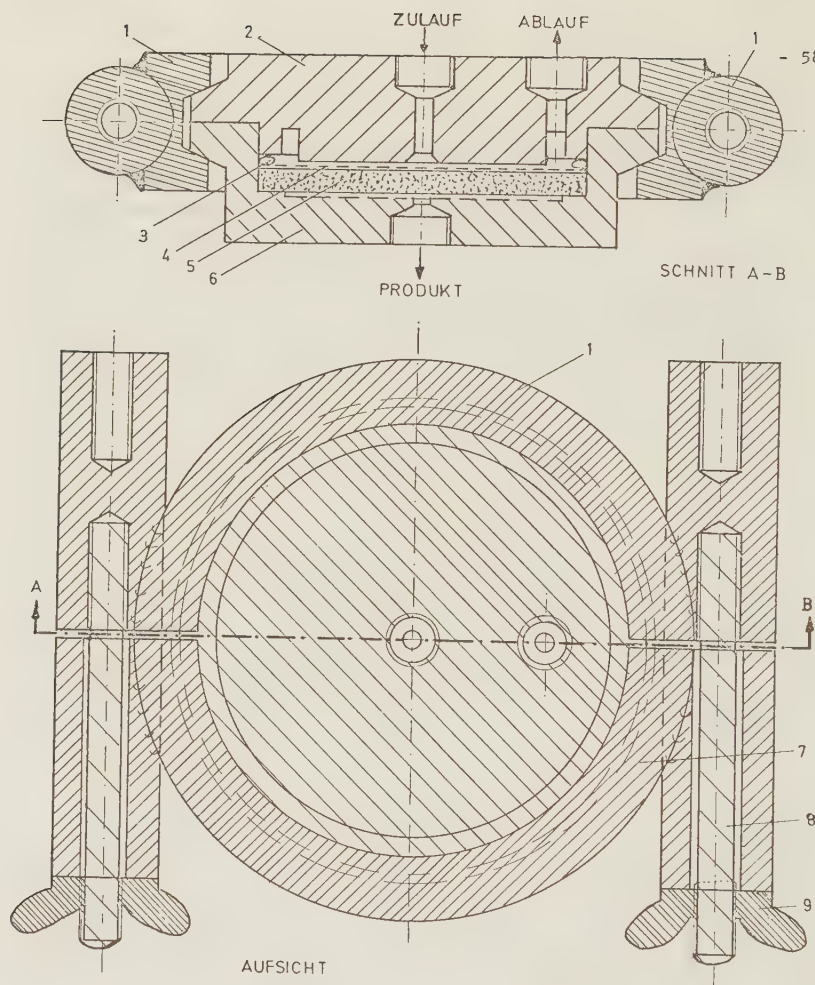


ABB14 DURCHFLUSSZELLE

- 1. HINTERE HALBSCHALE SPANNRING
- 2. ZELLENBEREICH
- 3. O-RING
- 4. MEMBRAN
- 5. SINTERMETALLPLATTE
- 6. ZELLENUNTERTEIL
- 7. VORDERE HALBSCHALE SPANNRING
- 8. GEWINDEBOLZEN
- 9. FLÜGELMUTTER

7 S. 75 N. HESE		
M1:1	DURCHFLUSSZELLE	

Die Versuchslösung fließt von der Niederdruckseite der Zellen in das Vorratsgefäß zurück. Die Apparatur arbeitet bei Raumtemperatur (siehe Abb. 14 Seite 58).

Diese Apparatur gestattet die gleichzeitige Untersuchung von drei Membranen. Rückhaltevermögen und Durchflußleistung der Membranen können mit Hilfe der Apparatur als Funktion des Druckes, der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration der Ausgangslösung ermittelt werden.

3.3 Vergleich der beiden Apparaturen

Die Einzellenapparatur mit magnetischer Rührung hat gegenüber der Dreizellenapparatur den Vorteil, daß bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet werden kann.

Tritt bei der Einzellenapparatur ein Membranfehler auf, so muß die gesamte Anlage druckentlastet, die Zelle demontiert und eine neue Membran eingesetzt werden. Weiterhin kann die Anlage jedoch im Dauerbetrieb ohne Beaufsichtigung laufen. Bei der Dreizellenapparatur wird bei einem Membranfehler lediglich die Zelle mit der betreffenden Membran abgeschaltet, der Membranwechsel erfordert nur wenige Handgriffe. Die Anlage muß jedoch während des Betriebes dauernd beaufsichtigt werden.

4. Herstellung der Membranpolymere und Präparation der Membranen

4.1 Verwendete Polymere

Die verschiedenen Polyvinylalkohole, aus denen im Rahmen dieser Arbeit Membranen hergestellt worden sind, wurden von der Fa. Wacker, München zur Verfügung gestellt. Weiterhin wurden Mem-

TABELLE 1

AUSGANGSPRODUKTE

Verbindung	Sorte	Hersteller	Viscosität (cP)	Hydrolysegrad (%)	Polymerisationsgrad	mittleres Molgewicht
PVA	V03/20	Wacker	3 ⁺¹ ₋₁ ¹	97,5-99,5	300	13 000
PVA	V03/140	"	3 ⁺¹ ₋₁ ¹	86 - 89	300	15 000
PVA	M 13/20	"	13 ⁺² ₋₂ ¹	97,5-99,5	1 000	45 000
PVA	M 13/140	"	13 ⁺² ₋₂ ¹	86 - 89	1 000	49 000
PVA	W 28/10	"	28 ⁺⁴ ₋₄ ¹	99 - 100	16 000	72 000
PVA	W 25/140	"	25 ⁺⁴ ₋₄ ¹	86 - 89	16 000	80 000
PVA	W 25/240	"	25 ⁺⁵ ₋₅ ¹	74,5-79,0	16 000	85 000
PVA	W 40/140	"	40 ⁺⁵ ₋₅ ¹	86 - 89	2 000	100 000
PVAc	Movilith 30	Hoechst	22-30 ²	0		110 000
PVB	Movital B60T	"	15-20 ³	69-71PVB 24-27PVA	60	
CA		Eastman	ASTM 3	39,8% Acetyl		24 000
PEG		Hoechst		0		4 000

- 1 = Visc. bei 20°C, 4 % Lg. in H₂O (cP)
 2 = Visc. bei 20°C, 20 % Lg. in Essigester, Höppler-Visk. (DIN 53015) (cP)
 3 = Visc. bei 20°C, 6 % Lg. in Methanol " " (cP)

branen aus Polyvinylbutyral und Polyvinylacetat der Fa. Hoechst untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden Membranen aus Zelluloseacetat der Fa. Eastman hergestellt. Für vergleichende Untersuchungen wurden auch noch Filme aus Polyäthylenglykol der Hoechst AG hergestellt. Für die verschiedenen Polymere werden im Folgenden folgende Abkürzungen benutzt:

Polyvinylalkohol	---	PVA
Polyvinylacetat	---	PVAc
Polyvinylbutyral	---	PVB
Zelluloseacetat	---	CA
Polyäthylenglykol	---	PEG

Die wichtigsten Kenndaten der verschiedenen Polymere sind in der Tabelle Nr. 1 zusammengestellt.

4.2 Umsetzung von PVA mit Borsäure

In einer ersten Versuchsserie wurden jeweils 30 gr. PVA verschiedenen Molekulargewichtes im Bereich von 13 - 150 000 zu einer Lösung mit 5 Gew.% verarbeitet. Als Lösungsmittel wurden hier dieselben Gemische verwendet, die später bei der asymmetrischen Fällung der Filme verwendet wurden. Auf ihre Zusammensetzung wird später noch eingegangen.

Für die Umsetzung mit Borsäure wurde die PVA-Lösung mit wässriger NaOH-Lösung auf $p_H 9$ gebracht, dann wurde die Borsäure, in gesättigter alkoholischer Lösung unter kräftigem Rühren am Rückfluß langsam zugetropft. Nach Erkalten der Reaktionslösung wurde der erhaltene PVA-Borsäurekomplex durch Eingießen in Aceton ausgefällt. Die ausgefällte Polymermasse, die mit abnehmendem Molekulargewicht immer schleimigere Konsistenz zeigte, wurde nach nochmaligem gründlichem Auswaschen zerkleinert und an der Luft getrocknet.

Bei der Herstellung der Gießlösungen stellte sich heraus, daß die so erhaltenen Produkte sehr uneinheitlich waren. Deshalb wurde in einer zweiten Versuchsserie untersucht, ob durch Umsetzung in stark verdünnter Lösung das Produkt in seinen Eigenschaften verbessert werden konnte. Diesem Vorgehen lag der Gedanke zugrunde, daß durch die stärkere Solvation in verdünnter Lösung die Polymerknäuel so aufgeweitet sind, daß ein schnelleres und gleichmäßigeres Abreagieren möglich sein sollte. Diese Überlegung bestätigte sich im Prinzip. Ein Nachteil der Umsetzung in verdünnter Lösung ist der Umstand, daß mit abnehmendem Molekulargewicht das Produkt in zunehmendem Maße nur durch Zusatz von Kochsalz und Aceton (Aussalzeffekt) ausgefällt werden kann.

In einer dritten Versuchsserie konnte jedoch gezeigt werden, daß durch einfache Reaktion von PVA mit Borsäure in Wasser in Verbindung mit anschließender fraktionierter Fällung in Aceton eine Polymerfraktion erhalten werden konnte, die befriedigende Eigenschaften aufwies. Das Prinzip der fraktionierten Fällung des Produktes erwies sich auch bei allen übrigen Lösungsmitteln als brauchbar.

Bewegt man sich auf dem Versuchsschema (Abb. 15) von rechts oben nach links unten, das heißt von 1.8 nach 6.1, so nimmt bei gleicher Polymerkonzentration die Viscosität der Lösung laufend zu.

4.3 Herstellung von Gießlösungen aus Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und Celluloseacetat

Die Produkte der Umsetzung von PVA mit H_3BO_3 sind in Wasser gut löslich, in reinen organischen Lösungsmitteln jedoch nur schlecht.

VERSUCHSSCHEMA SYSTEM $\text{PVA-H}_3\text{BO}_3\text{-Me}^{n+}$ - 63 -

a = PVA-TYPE b = mittl. MOLGEWICHT

c = HYDROLYSEGRAD[%] d = "VERESTERUNGSGRAD[%]

d	C= W40/140 b= 100000 C= 86-89	W25/240 85000 74,5-79	W20/140 80000 86-89	W28/10 72000 99-100	M13/140 49000 86-89	M13/20 45000 97,5-99,5	V03/140 15000 86-89	V03/20 13000 97,5-99,5
25	1.1 2+ Ba 3+ Al 3+ Cr 3+							1.8
38								
50			3.3					
100								
120								
140	6.1							6.8

z.B.

b = 80000
c = 86-89%

d = 50

3.3Ba 2+
Al 3+
Cr 3+

- 1.) LM Gießlösung
- 2.) Konz. "
- 3.) Zusätze
- 4.) Fällmethode
- 5.) vernetzendes Ion
- 6.) Konz. Vernetzung
- 7.) Vernetzungs-Temp.

Herstellungs-
parameter

- 1.) Durchflußleistung
- 2.) Rückhaltevermögen
- 3.) Asymmetrie
- 4.) mech.+Druckwechselbest.
- 5.) chem.Best. a. Säuren+Laugen
b. Phenol
c. org.LM
- 6.) p_H -Wechselbeständigkeit
- 7.) nass-trocken-Reversibilität
- 8.) H_2O -Gehalt Membran

Membraneigenschaften

Filme, die aus wässrigen Gießlösungen hergestellt wurden, konnten durch mehrwertige Metallionen kaum noch vernetzt werden; sie waren mechanisch extrem empfindlich und zeigten, wo Messungen möglich waren, wenig Rückhalt für Phenollösungen bei p_{H5} und p_{H12} . Eine Asymmetrie war bei Filmen, die aus wässriger Lösung hergestellt wurden durch Phaseninversionsreaktion nicht zu erzeugen.

Deswegen wurde nach einem Lösungsmittelsystem gesucht, das die oben angeführten Schwierigkeiten nicht aufweisen sollte. Hierzu wurde schrittweise das Wasser durch organische Solventien ersetzt. Mit steigendem Umsetzungsgrad mußten die Lösungsmittelgemische verändert werden um geeignete Gießlösungen zu erhalten.

Als Kriterium für die Eignung eines Lösungsmittelgemisches für die Herstellung von Gießlösungen diente die maximal erreichbare Polymerkonzentration. In der folgenden Tabelle sind Lösungen aufgeführt, die aus dem Umsetzungsprodukt von PVA des Molgewichtes 100.000 mit Borsäure erhalten wurden.

Mit zunehmendem "Veresterungsgrad" und abnehmendem Wassergehalt der Lösungsmittel steigt die Viskosität der Gießlösungen stark an. Bei einem "Veresterungsgrad" von 120 % z.B. mußten sowohl die Gießlösung als auch die Gießplatte vor dem Gießen auf 40-50°C aufgewärmt werden da die Gießlösung sonst sofort erstarrte. Je geringer der Wassergehalt der Gießlösungen war um so besser war nach der Vernetzung der Rückhalt der fertigen Membranen. Es wurde nun die Kettenlänge des Ausgangspolymeren variiert, um besser verarbeitbare Gießlösungen mit niedriger Viskosität bei hohem Polymergehalt zu erhalten. Erfahrungsgemäß steigt die Elastizität der Filme einerseits mit der Kettenlänge der Ausgangspolymeren und mit der Konzentration der Polymeren in der Gießlösung an. Da aber mit wachsender Kettenlänge bei gegebener Konzentration die Viskosität der Gießlösungen schnell ansteigt - bis schließlich die Gießlösung nicht mehr verarbeitbar ist - liegen zwei gegenläufige Effekte vor. Daraus folgt, daß es einen Bereich der optimalen Kettenlänge

Molgewicht Ausgangs- produkt	"Veresterungs- grad" (%)	Lösungs- mittelgemisch	Zusammen- setzung (Gew.%)	Konzentration Gießlösung (Gew.%)
100 000	10,6	H ₂ O-DMF- Äthanol	70:28:10	7,5
	13,2			7,5
	19,0			7,5
	23,0			5,0
	26,4			5,0 Entmischg.
	26,4	H ₂ O-DMSO	60:40	5,0
	38,1	DMSO-DMF	80:20	10,0 Entmischg.
	38,1	H ₂ O-Äthanol	80:20	10,0
	38,1		60:40	8,0
	38,1		50:50	5,0
	38,1		20:80	Entmischung
	38,1	H ₂ O-i.Pro- panol	80:20	siehe
			20:80	H ₂ O-Äthanol
	38,1	DMSO-Äthanol- H ₂ O	60:30:10	8,0 Viskosität
	50,0		"	7,5 steigt
	100,0		"	7,5 stark an
	120,0		"	7,5
	140,0		"	7,5 ↓

Tabelle 2

der Ausgangspolymeren geben muß. Es wurde gefunden, daß ein PVA mit dem Molgewicht 45.000, zu 97,5 - 99,5 % hydrolysiert, die gewünschten Eigenschaften erbrachte. In diesem Fall konnte auch ein wasserfreies Lösungsmittelsystem eingesetzt werden.

In der Tabelle Nr. 3 sind Lösungen aufgeführt, die aus dem Umsetzungsprodukt von PVA des Molgewichtes 45.000 mit Borsäure erhalten wurden.

Tabelle 3

Molgewicht Ausgangs- produkt	"Veresterungs- grad" (%)	Lösungsmittel- gemisch	Zusammen- setzung (Gew.%)	Konzentration Gießlösung (Gew.%)
45 000	25	DMSO-Äthanol- H ₂ O	60:30:10	10,0
	38,1			10,0
	50			10,0
	75			10,0
	100			7,5
	120			7,5
	140			7,5
	75	DMSO-CH ₃ OH- Formamid	60:30:10	10,0
	75	DMSO-CH ₃ OH- Formamid	60:20:20	10,0

Beispiele siehe Anhang.

In einer weiteren Versuchsserie wurden aus wässrigen PVA-Lösungen Filme hergestellt. Es wurde jeweils soviel PVA in Wasser aufgelöst, daß die entstehende Lösung sich noch zu einem zusammenhängenden Film bei 50°C ausziehen ließ. Das Versuchsschema ist in der Abb. Nr. 16 wiedergegeben. Die Gießlösungen sind stets strukturviskos.

Versuchsschema PVA-Meⁿ⁺

Testprogramm s. Schema System PVA-H₃BO₃- Meⁿ⁺ (Abb. 15)

d	Q=W40/140 b= 100000 C= 86-89	W25/240 85000 74,5-79	W20/140 80000 86-89	W28/10 72000 99-100	M13/140 49000 86-89	M13/20 45000 97,5-99,5	VO3/140 15000 86-89	VO3/20 13000 97,5-99,5
	1.1 Ba ²⁺ Al ³⁺ Cr ³⁺							1.8

Abb. 16

Das bedeutete, daß die Lösungen, die PVA geringeren Molekulargewichtes enthielten, höhere Konzentrationen besaßen als die von PVA höheren Molekulargewichtes. Zum Vergleich wurden Filme aus Celluloseacetat nach dem Standardrezept von Sourirajan (1970) aus einem Produkt der Eastman Kodak Corp. hergestellt. Sämtliche Vergleichsfilme wurden auf den schon beschriebenen VA-Stahlplatten gezogen und nach einer Standard-Verdampfungszeit von einer Minute in Eiswasser gefällt. Nähere Angaben über diese Gießlösungen sind in der folgenden Tabelle Nr. 4 aufgeführt:

Ausgangsprodukt	Lösungsmittel	Zusammensetzung (Gew.%)	Polymerkonzentration d. Gießlösung (Gew.%)
PVB (Movital B 60 T)	Äthanol	100	25
	DMF-Äthanol	33,5 : 66,5	25
PVAc (Movilith 30)	1. Propanol-H ₂ O	95 : 5	20 zu dünn
	Methanol-Aceton	80 : 20	50
CA	Formamid-Aceton	40 : 60	25

Sodann wurden noch Filme aus den in Wasser unlöslichen Polymeren, Polyvinylbutyral (PVB) und Polyvinylacetat (PVAc) hergestellt.

Gießlösungen für Filme aus PVB wurden aus Movital B 60 T hergestellt. Das Produkt enthielt 24-27 % OH-Gruppen, ca. 1 % Acetat und 69-71 % Butyralgruppen.

Gießlösungen für Filme aus PVAc wurden aus MOVILITH 30 der Farbwerke Hoechst hergestellt.

4.4

Fällung und Vernetzung der Filme

Die wasserlöslichen Polymere (Umsetzungsprodukte von PVA und Borsäure sowie PVA) müssen bei der Fällung anders behandelt werden als die wasserunlöslichen Polymere. Die Fällung erfolgt in der Regel mit Aceton, weil es sich als das geeignetste Fällmittel erwies. In einem gesonderten Verfahrensschritt mußte auf die Fällung ein Unlöslichmachen der Filme erfolgen. Im Gegensatz dazu genügt bei Filmen aus wasserunlöslichen Polymeren die einfache Fällung mit Wasser. Da sich zeigte, daß für Filme aus wasserlöslichen Polymeren bei den angewendeten Lösungsmittelsystemen die Verdampfungszeit keinen entscheidenden Einfluß hatte, wurde für diese Filme eine Standard-Verdampfungszeit von 5 Minuten gewählt. Danach wurden die VA-Platten mit den darauf haftenden Filmen in die Fällbäder eingebracht. Fällungsversuche wurden mit den in Tabelle Nr. 5 aufgeführten Reagenzien ausgeführt.

Tabelle 5 Untersuchung versch. Fällungsmittel

Fäll- medium	M TYP I		II
	MG 80000 V= 100%	13000 100%	45000 0%
Dioxan	1	1	2
Pyridin	0	0	0
Cyclohexanon	1	0	0
THF	1	1	1
Furfurol	1	1	1
Äthylenglykol- dimethyläther	1	1	0
Aceton	2	2	2
Acetylaceton	1	1	1

0 = keine Fällung
1 = langsame Fällung
2 = schnelle Fällung

Typ I : Membranen aus Bor-
säurederivaten des PVA

Typ II : Membranen aus reinem
PVA

Je nach Konzentration der Gießlösung benötigt man Fällzeiten von etwa 30 bis 120 Minuten. Die Filme werden bei der Fällung milchig weiß, beziehungsweise trüb. Unter den hier gewählten Fällungsbedingungen waren die Membranen aus den Borsäurederivaten des Polyvinylalkohols asymmetrisch, die Filme aus reinem Polyvinylalkohol praktisch homogen. Beim Lagern an feuchter Luft werden die Membranen aus Borsäurederivaten des PVA durch Abbau der Asymmetrie irreversibel geschädigt.

Die Temperatur des Fällungsbades hat keinen signifikanten Einfluß auf die Membraneigenschaften. Die Fällung wurde deswegen stets bei Raumtemperatur durchgeführt.

In einem weiteren Verfahrensschritt wurden die Filme aus wasserlöslichen Polymeren vernetzt und damit wasserunlöslich gemacht. Hierzu wurden die Filme sofort nach der Fällung, noch auf der Gießplatte haftend, in das Vernetzungsbad eingebracht. Im Vernetzungsbad wurden die Filme mit Lösungen mehrwertiger Metallionen behandelt. Dabei stellte sich heraus, daß die Eigenschaften der fertigen, wasserunlöslich gemachten Membranen im Wesentlichen von vier Faktoren abhängen:

1. Art- und Wertigkeit des vernetzenden Kations.
2. Konzentration des betreffenden Kations in der Vernetzungslösung.
3. Temperatur des Vernetzungsbades.
4. Vernetzungsdauer.

Die auf ihre Eignung als Vernetzungsreagenzien untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Durch die an der Oberfläche der Membran sofort einsetzende Vernetzung wird diese sehr dicht; die darunter liegenden Schichten der Membran werden mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche von immer weniger vernetzenden Metallionen erreicht. Durch Wahl einer geeigneten Vernetzungszeit und -temperatur gelingt es, einen Dichte- oder Vernetzungsgradienten im Membranpolymer zu erzeugen.

TABELLE 6 VERNETZUNGSREAGENTIEN

- 70 -

KATION	ANION	VERBINDUNG	[$\frac{\text{MOL}}{\text{L}}$]	IONEN- RADIUS	Membran				
					I	II			
Ca^{2+}	Cl^-	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,65	$0,99\text{\AA}$	1	0			
Ba^{2+}	Cl^-	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,40	$1,34''$	1	0			
Ba^{2+}	OH^-	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,16	$1,34''$	2	1			
Al^{3+}	Cl^-	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	sehr groß	$0,51''$	0	0			
Al^{3+}	NO_3^-	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,17	$0,51''$	1	0			
Al^{3+}	SO_4^{2-}	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,25	$0,51''$	2	1			
V^{5+}	O^{2-}	NH_4VO_3	0,04	$0,59''$	1	1			
Cr^{6+}	O^{2-}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,94	$0,52''$	2*	2*			
Cr^{3+}	Cl^-	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,2	$0,63''$	0	0			
Cr^{3+}	Acetyl acetat	$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	0,5	$0,63''$	2-3	2-3			
Cr^{3+}	SO_4^{2-}	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,49	$0,63''$	3	3			
Mo^{6+}	O^{2-}	$\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,35	$0,62''$	1	0			
W^{6+}	O^{2-}	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,24	$0,62''$	1	0			
Fe^{3+}	Cl^-	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,4	$0,64''$	0	0			

0 = keine Wirkung

1 = schwache Wirkung

2 = gute Vernetzung

3 = sehr gute Vernetzung

2* = wird im Film zu Cr^{3+} reduziert

I = Membranen aus PVA, umgesetzt mit Borsäure

II = Membranen aus reinem PVA

Nach W.O. Herrmann und W.Haehnel (DRP 702659, chem.Forsch. Ges.mbH) können PVA und einige seiner Verbindungen durch "Beizen" oder "Gerben" mit Verbindungen mehrwertiger Metalle, vornehmlich aus der 6. und 8. Nebengruppe des periodischen Systems, in ihren Eigenschaften sehr verbessert werden. Unter anderem kann die Wasserlöslichkeit vermindert und die thermische und mechanische Beständigkeit erhöht werden.

Die in Wasser sehr quellfähige Gelatine kann mit Cr und Al-Verbindungen "gehärtet" werden. Wegen dieser Erfahrungen wurde zunächst untersucht, ob auch beim PVA durch Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ oder mit $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ eine Härtung zu erreichen ist. Überschichtet man homogene, an der Oberfläche angetrocknete Filme aus PVA mit Lösungen der genannten Salze, so erhält man wasserunlösliche Membranen, die unter dem Rasterelektronenmikroskop noch homogen aussehen, jedoch bei der Flußumkehr nach Sourirajan bereits asymmetrisches Verhalten zeigen. Ihre mechanische sowie chemische Beständigkeit und ihre Trennleistung ließen jedoch zu wünschen übrig. Bei den mit Dichromat behandelten Filmen wurde festgestellt, daß das Chrom als Cr (III) in die Membran eingebaut worden war. Bei beiden Filmen fiel auf, daß selbst bei $50^\circ C$ keine Auflösung erfolgte.

Lösungen von Borsäurederivaten des PVA werden durch Zusatz von mehrwertigen Metallionen zu festen, kaum noch quellbaren Massen umgesetzt, (Kainer, 1949). Speziell für die Umsetzung von Ca^{2+} mit Borsäurederivaten gibt Steinberg (1964) folgende Struktur an:

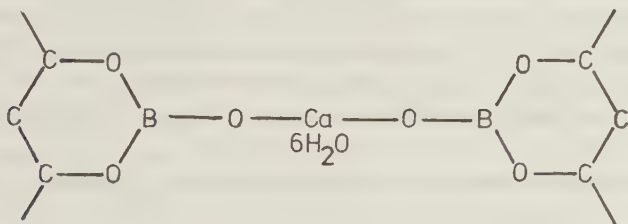


ABB.17 VERNETZUNG ÜBER MEHRWERTIGE METALLIONEN

Bei der Untersuchung der Vernetzungsreaktion zeigte sich, daß die besten Ergebnisse mit Ba^{2+} , Al^{3+} und Cr^{3+} - Ionen erzielt werden können. Es wurde weiterhin beobachtet, daß eine befriedigende Vernetzung nur dann erzielt wird, wenn die genannten Ionen in gesättigter Lösung angewendet werden. Die beste Vernetzung mit Ba^{2+} -Ionen wurde mit einer gesättigten wässrigen Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ des pH^{14} erreicht. Al^{3+} und Cr^{3+} wurden als gesättigte Lösungen der entsprechenden Kaliumalaune für die Vernetzung verwandt.

Wendet man Vernetzungslösungen an, die nicht mehr gesättigt sind, so verläuft bei Temperaturen über 25°C Quellung und Lösung durch das Wasser schneller als die Vernetzung. Man erhält im günstigsten Falle schwammige Membranen, die weder mechanisch stabil sind noch eine Trennwirkung aufweisen. Das Temperaturoptimum der Vernetzungsreaktion ist abhängig vom mittleren Molekulargewicht des Ausgangspolymers; im Falle der Membranen aus Borsäurederivaten des PVA auch noch vom "Veresterungsgrad". Bei einer Membran aus einem PVA vom Molekulargewicht 45.000, mit einem "Veresterungsgrad" von 75 % wurden bei Vernetzung mit Cr^{3+} optimale Ergebnisse bei 40°C erhalten.

Fällung und Vernetzung in einem Arbeitsgang sind dann möglich, wenn sich das Vernetzungsmittel in genügend hoher Konzentration im Fällungsmedium löst. Nach dieser Methode erhielt man die besten Ergebnisse mit Membranen, die mit einer Lösung von 0,1 Mol Cr (III) - Acetylacetonat in Aceton behandelt wurden. Bei dieser Arbeitsweise wird überschüssiges Cr (III)-Acetylacetonat in die Schicht mit der größten Vernetzungsdichte eingelagert. Das eingelagerte Cr (III)-Acetylacetonat gestattete es, lichtmikroskopische Aufnahmen dieser Membran anzufertigen, die den asymmetrischen Aufbau unmittelbar erkennen lassen (s. Photo Abb. 30).

Eine Fällung mit gekoppelter Vernetzung durch $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, das in einem Gemisch aus 50 Gew.% Aceton und 50 Gew.% PEG 400

gelöst ist, erwies sich ebenfalls als durchführbar. Der Fällvorgang verlief im Vergleich zu der Lösung von Cr(III)-Acetylacetonat in Aceton deutlich langsamer. Die hierbei erhaltenen Filme waren mechanisch wenig beständig, zeigten aber Flüsse von über $1(\text{m}^3/\text{m}^2\text{d})$; ihr Rückhaltevermögen für Phenol und Phenolat lag zwischen 30 und 40 %.

Bei der Vernetzung einer Membran aus reinem PVA kann durch eine geeignete Arbeitsweise eine asymmetrische Struktur erzeugt werden. Diese asymmetrische Struktur ist durch eine asymmetrische Vernetzungsdichte gekennzeichnet.

Vernetzt man Filme, die auf der Gießplatte haften, so erhält man eine Membran, bei der die Schicht mit der größten Vernetzungsdichte an der Oberfläche liegt. Durch Erhöhung der Vernetzungstemperatur und längere Behandlungsdauer läßt sich die Stärke und Dichte der so erhaltenen aktiven Schicht erhöhen. Setzt man dagegen beide Seiten der Membran nach der Fällung gleichzeitig der Vernetzungslösung aus, so entsteht die Schicht dichtester Vernetzung im Inneren der Membran, was in dem Photo Abb. Nr. 31 gezeigt wird.

Das Rückhaltevermögen für Phenol und Phenolat von Filmen mit dichtester Vernetzung im Inneren der Membran liegt, je nach Stärke der aktiven Schicht zwischen 30 und 60 %.

Die Membranen weisen chemisch und mechanisch die größte Stabilität auf, die Produktflüsse sind jedoch sehr klein gegenüber den Filmen mit einer aktiven Schicht an der Oberfläche.

5. Durchführung der Messungen

5.1 Osmotische Messungen

In Osmoseversuchen wurde der Wassertransport durch die verschiedenen Membranen als Funktion der Temperatur untersucht. Hierzu wurden die gut gewässerten und gequollenen Membranen

zwischen die Planflansche der in Abb. Nr. 10 dargestellten Apparatur eingespannt. Bei ungenügender Festigkeit der Membranen wurden diese mit gelochten Teflonscheiben gestützt. Die aktive Schicht der Membranen war dabei stets der Lösungsmittel- d.h. der Wasserseite zugewandt. Auf der Lösungsseite befand sich eine wässrige Saccharoselösung des Molenbruches $x = 0.005$. Die gemessenen kumulativen Durchflußmengen wurden gegen die Versuchszeit aufgetragen. Hieraus wurde der Wasserfluß pro Zeit und Flächeneinheit ermittelt. In Übereinstimmung mit früheren Versuchsergebnissen wurde gefunden, daß die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membranen Saccharosemoleküle selektiv zurückhalten und somit kein chemischer Fluß auftrat. (Mittelstädt, 1973). Auf der Lösungsmittelseite konnte auch nach längerer Versuchszeit keine Saccharose analytisch nachgewiesen werden.

Fehlstellen in den Membranen sowie nicht-selektives Verhalten machten sich beim Auftragen der kumulativen Mengen gegen die Versuchszeit sofort durch Abweichungen von der Geraden bemerkbar.

5.2 Ermittlung der Konzentrationen der verwendeten Substanzen

Zur Bestimmung des Rückhaltevermögens der Membranen muß der Gehalt der verwendeten Lösungen sowie die Konzentration im Produkt festgestellt werden. Das Rückhaltevermögen berechnet sich nach folgender Formel:

$$R = 1 - \frac{c_{\text{Produkt}}}{c_{\text{Feed}}} \cdot 100 [\%]$$

Bei Kochsalzlösungen wurde der Gehalt an NaCl im Feed und im Produkt durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt. Lösungen, die H_2S enthielten, wurden zuerst auf ihren Schwefelwasserstoffgehalt und nach Entfernen der Sulfidionen auf NaCl untersucht. Sulfat wurde komplexometrisch mit Thorin als Indikator bestimmt, Magnesiumionen durch komplexometrische Titration mit In-

dikatorpuffertabletten als Indikator. Phenol u. Phenolat wurden nach einer von W. Koppeschaar (1876 - s.a. S. Siggia, 1949) angegebenen Methode bestimmt. Dabei wird die phenolhaltige Lösung mit Kaliumbromid-Bromat-Lösung umgesetzt. Nach erfolgter Umsetzung wird Kaliumjodid zugegeben. Der Überschuß an Bromid-Bromat oxidiert das Kaliumjodid zu elementarem Jod, dieses wird mit 0,1 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurücktitriert.

Saccharose, die bei den Osmoseexperimenten durch fehlerhafte Membranen auf die Lösungsmittelseite gelangt war, wurde mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen.

5.3 Prüfung der Membranen auf Asymmetrie, mechanische und chemische Beständigkeit

Nach Banks und Sharples (1969) kann Asymmetrie in den Membranen durch die Vergrößerung des Durchflusses bei Flußumkehr der Membranen nachgewiesen werden. Man betreibt hierzu die Membranen von verschiedenen Seiten in der Reversosmose. Ist eine Asymmetrie vorhanden, so zeigt sich eine deutliche Flußvergrößerung, verbunden mit einer Abnahme des Rückhaltevermögens, wenn sich die aktive Schicht der Membran auf der dem Druck abgewandten Seite befindet. Wenn möglich, wurde die asymmetrische Struktur durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) nachgewiesen. Bei Membranwassergehalten über 60 % ist letzteres jedoch mit vernünftigem Aufwand nicht mehr durchführbar, da die Membranstruktur bei der üblichen Präparation durch den Wasserentzug verändert wird. In diesem Fall war es möglich, über die Struktur mit Hilfe eines Lichtmikroskopes Aufschluß zu erhalten. Die Verteilung der Cr(III)-Ionen bzw. des Cr(III)-Acetylacetonats in der Membran ruft entsprechende unterschiedliche optische Dichten hervor, die ihrerseits die Untersuchung mit dem Lichtmikroskop möglich machen.

TABELLE 7 UNTERSUCHUNG CHEM. BESTÄNDIGKEIT

REAGENS	KONZ.	P _H	Membransorten				
			I	II	III	IV	V
HNO ₃	65 Gew%	1	3	2-3	0	0	0
HNO ₃	12 Gew%	1	3	2-3	0	0	0
H ₂ SO ₄	48 Gew%	1	3	2	0	0	0
HCl	7 Gew%	1	3	2	0	0	0
NH ₄ OH	25 Gew%	13	3	3	0	0	0
NaOH	10 Gew%	14	3	3	0	0	0
Phenol	0,1Gew%	3	3	3	0	0	0
"	1,0 "	3	2-3	2-3	0	0	0
"	2,0 "	3	1	1	0	0	0
Äthanol		7	3	3	0	0	0
DMF		7	3	3	0	0	0
DMSO		7	3	3	0	0	0
Formamid (FA)		7	3	3	0	0	0
DMSO-ÄTHANOL-H ₂ O 6:3:1		7	3	3	0	0	0
DMSO-Äthanol-FA 6:3:1		7	3	3	0	0	0
DMSO-CH ₃ OH-FA 6:3:1		7	3	3	0	0	0

0 = nicht beständige, Zerstörung der Membran

1 = starke Quellung, Verschlechterung der
Membraneigenschaften

2 = wenig Quellung, Membran noch brauchbar

3 = beständig, keine Veränderung der
Membraneigenschaften

I = Membranen aus Borsäurederivaten des PVA

II = Membranen aus reinem PVA

III = Membranen aus PVB

IV = Membranen aus PVAc

V = Membranen aus CA

Die mechanische Beständigkeit der Membranen wurde durch Dehn- und Druckversuche qualitativ untersucht. Durch Druckentlastung nach einem Testlauf sowie durch weitere Testläufe unter Druck, teilweise mit Zwischenlagerung in Wasser außerhalb der Apparatur wurde die Druckwechselbeständigkeit sowie das Langzeitverhalten der Membranen untersucht.

Die chemische Beständigkeit der Membranen wurde durch Einlegen von fertig zugeschnittenen Testmembranen in die in der folgenden Tabelle Nr. 7 angeführten Reagenzlösungen, eintägige Lagerung darin und anschließende Untersuchung in der Reversosmose untersucht. Bei den hier speziell interessierenden Phenollösungen wurde eine Lagerung von Membranen über Zeiträume von 1 Tag - 2 Wochen durchgeführt. Bei der Untersuchung der chemischen Beständigkeit der Membranen wurde ebenfalls ermittelt, ob bei ein und derselben Membran ein p_H -Wechsel des Feed oder eine Änderung seiner chemischen Natur eine Veränderung ihrer Leistung bewirkte.

6. Versuchsergebnisse

6.1 Ergebnisse der Osmoseversuche mit Saccharose- und NaCl-Lösungen

Peter wies bereits 1965 mit Hilfe der Aktivierungsenergien für den Transportvorgang durch die Membran nach, daß es sich bei Membranen aus PVA um Löslichkeitsmembranen handelt. Diese Auffassung wurde durch spätere Untersuchungen von Peter und Mittelstädt (1973) erhärtet. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, daß die Verbindungen, die PVA lösen, praktisch genauso schnell durch die Membranen permeieren wie Wasser. Die von Strathmann angegebene typische Abhängigkeit von Solvensfluß und Rückhaltevermögen vom Druck (hyperbolisch)(1970) wurde auch bei den in dieser Arbeit entwickelten Membranen gefunden. Der Wassertransport durch

PVA-Membranen erfolgt dadurch, daß auf der Lösungsseite Wasser aus der Solvathülle der OH-Gruppen der PVA-Moleküle in die Lösung übertritt; gleichzeitig wird der Wasserverlust von der Lösungsmittelseite her ausgeglichen. Die von Mittelstädt für den Wassertransport durch käufliche PVA-Membranen (PVA 008 der Firma Röck) gemessene Aktivierungsenergie beträgt $24,7 \pm 0,8$ (KJ/Mol). Bei längerer Behandlung der Filme mit höheren Temperaturen stieg der Wert auf etwas über 25,1 (KJ/Mol) an (D.Mittelstädt, pers. Mitt. 1973).

Für Membranen aus Borsäurederivaten des PVA wurde gefunden, daß die Aktivierungsenergie des Wassertransportes auch noch eine Funktion des Wassergehaltes der Membranen ist. Dies sei an zwei Beispielen gezeigt:

1. Ein Film aus PVA (mit dem Molgewicht 100 000, zu 86-89% verseift und zu 38 % mit Borsäure "verestert", vernetzt mit Cr^{3+}) zeigte bei einem Wassergehalt von 95,2 Gew.% eine Aktivierungsenergie für den Wassertransport durch die Membran von $19,3 \pm 0,8$ (KJ/Mol).
2. Ein Film aus PVA (mit dem Molgewicht 49 000, zu 86-89% verseift und zu 50 % "verestert" mit H_3BO_3 , vernetzt mit Cr^{3+}) zeigte bei einem Wassergehalt von 84,2 Gew.% eine Aktivierungsenergie für den Wassertransport durch die Membran von $24,7 \pm 1,3$ (KJ/Mol).

Bei Filmen aus reinem PVA wurde in der Regel ein kleiner Wassergehalt und eine entsprechend höhere Aktivierungsenergie für den Wassertransport gefunden. Zum Beispiel zeigte ein Film aus PVA (Molgewicht 45 000, zu 97,5-99,5% verseift, vernetzt mit Cr^{3+}) mit einem Wassergehalt von 71,1 Gew.% eine Aktivierungsenergie für den Wassertransport durch die Membran von $29,7 \pm 1,3$ (KJ/Mol).

Zur Erhöhung des Wasserflusses bei der Osmose bieten sich im Prinzip folgende Methoden an:

Zusatz von Substanzen, die die Transportrate erhöhen,
Vergrößerung der Solvathüllen in der Membran,
Herabsetzung der Dicke der aktiven Schicht,
Erhöhung der Betriebstemperatur .

Die Vergrößerung des Gehaltes an OH-Gruppen in PVA-Membranen führt zwar zu einer größeren Quellung und damit zu erhöhtem Wassertransport - gleichzeitig sinkt jedoch das Rückhaltevermögen der Membran. Ein geringer Gehalt an Schwefelwasserstoff in der Lösung wirkt auf den Wassertransport durch die Membranen beschleunigend.

Diese Beobachtungen waren Anlaß zu einer Untersuchung des Einflusses von H_2S und Mercaptogruppen auf den Wasserfluß und das Rückhaltevermögen. Zunächst wurde der Einfluß von H_2S als Zusatz zu Lösung und Lösungsmittel bei der Osmose untersucht. Um ein zusätzliches chemisches Potential durch den Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wurden sowohl Lösung als auch Lösungsmittel gleichermaßen mit H_2S beladen. Einige Meßergebnisse sind in den folgenden Abbildungen graphisch dargestellt.

Somit kann der Wasserfluß durch PVA-Membranen der beschriebenen Art durch den Zusatz von H_2S bis zu einem Faktor 2 gesteigert werden; gleichzeitig ist eine, wenn auch geringe Verbesserung des Rückhaltes für NaCl zu beobachten.

Membranen, die längere Zeit in mit H_2S gesättigtem Wasser gelagert wurden, zeigen auch nach gründlichem Abspülen noch einen um einen Faktor 2 vergrößerten Fluß.

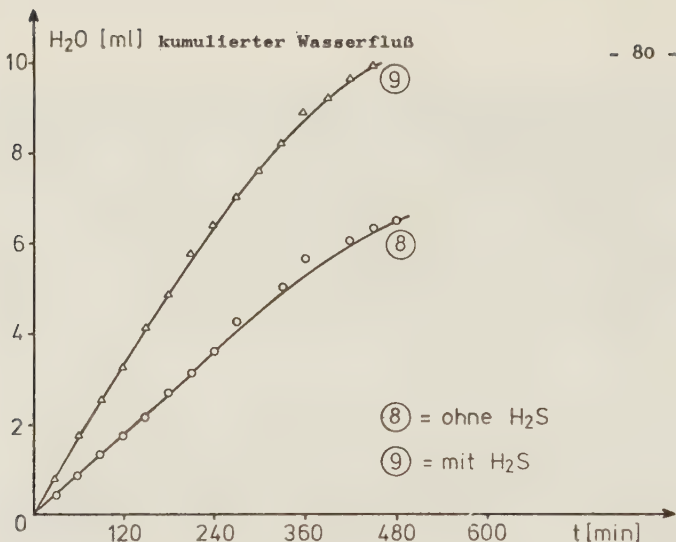


Abb. 18 Einfluß von H₂S auf den Wassertransport durch eine Membran vom Typ 008 bei der Osmose gegen eine Lösung von 3,5 Gew.% NaCl in H₂O bei T = 25°C.

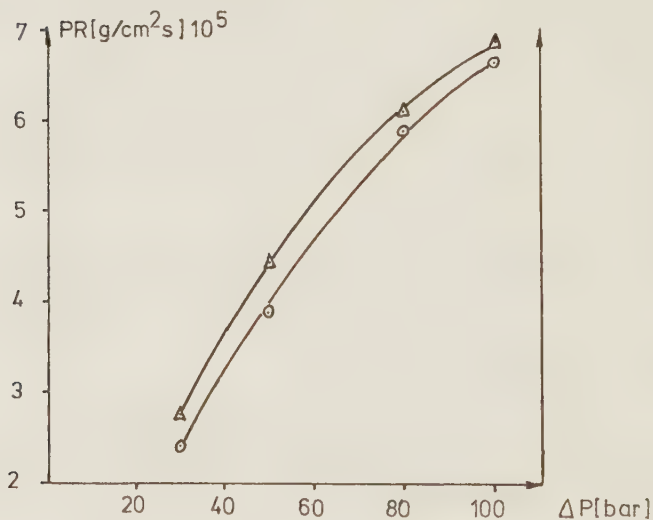
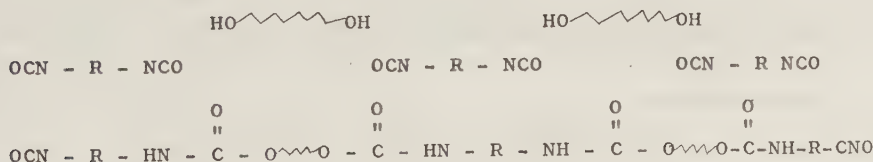


Abb. 19 Einfluß von H₂S auf den Wassertransport durch eine Membran aus Celluloseacetat (unbehandelt) RO, Feed: 0,5 Gew.% NaCl in H₂O
o = Betrieb ohne H₂S Δ = Betrieb mit H₂S

Der Einbau von Mercaptogruppen in das Membranpolymer brachte zwar die erwartete Flußvergrößerung, die Membranen sind jedoch derartig oxidationsempfindlich, daß das Durchflußverhalten der Membran keiner definierten Gruppierung in der Membran zuzusprechen ist.

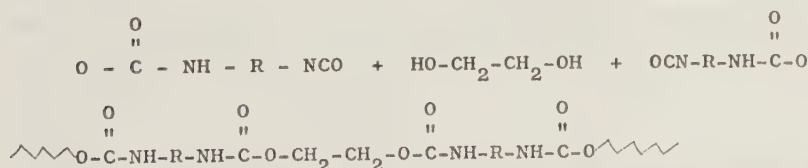
Es schien noch von Interesse, ein Polymer zu untersuchen, das statt der OH-Gruppen Äthersauerstoff enthält, wie beispielsweise die Polyäthylenglykole. Diese Polyäther sind sehr gut wasserlöslich. Zum Unterschied zu PVA sind PEG in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Wegen ihrer extremen Löslichkeit in Wasser wurden zunächst wasserunlösliche PEG dargestellt. Hierzu wurde die Umsetzung mit Diisocyanaten herangezogen. (Näheres siehe Anhang). Der Charakter des Polymers sollte dabei möglichst wenig verändert werden, um die Solvationsverhältnisse zu erhalten. Es wurde PEG 4 000 ausgewählt. Dieses enthält $5 \cdot 10^{-4}$ Mol OH-Gruppen je Gramm Polymer.

Die Umsetzung mit Diisocyanaten sei hier kurz formelmäßig erläutert:



Diese Stufe wird Prepolymer genannt.

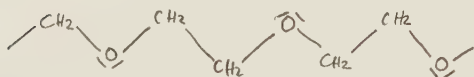
Die endständigen Isocyanatengruppen des Prepolymers werden nach der Herstellung des Filmes mit Äthylenglykol vernetzt:



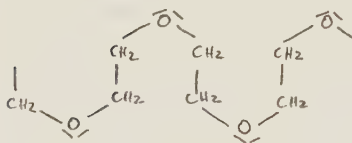
Polyäthylenglykol ist ein Isomeres des PVA, die Monomereinheit

$(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$ hat wie PVA das Molgewicht 44.

Das Molekül liegt bei kurzen Ketten in einer Zick-Zack Anordnung vor, längere Ketten ergeben gewollte Sekundärstrukturen, die als Tertiärstrukturen (7_2) - Helices ausbilden.

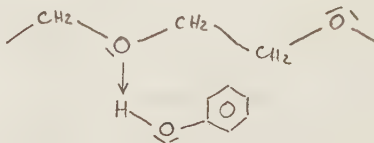


Kurze Ketten



Lange Ketten

Beim Lösen von kurz-kettigen PEG in Wasser fällt eine deutliche Wärmetönung auf. Diese ist zurückzuführen auf die Hydratisierung der Ätherbrückenatome. Beim Lösen der langkettigen Polyäthylenglykole in Wasser stellt man eine schwache Abkühlung fest, weil hier die negative Lösungswärme größer ist als die Hydratisierungswärme. Analog zum Ammoniumhydroxid spricht man von Oxoniumhydroxid. Die hohe Elektronendichte am Äthersauerstoff (Elektronen-Donator oder Lewis-Base) bewirkt eine große Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen mit Säuren, Salzen, Lewis-Säuren im Allgemeinen (zum Beispiel BF_3), Heteropolysäuren und Phenolen.



(B. Wurtzschmitt (1950)).

Im Reaktionsprodukt aus PEG 4000 und Toluylen 2.4-Diisocyanat ist nach der Glykolvernetzung theoretisch noch mit einem Gehalt an OH-Gruppen von $2,5 \cdot 10^{-4}$ (Mol OH/g) zu rechnen. Bei dem hier gewählten Verhältnis von PEG 4000 zum Diisocyanat konnte in der fertigen Membran die Konzentration an Urethangruppen gegenüber der Konzentration an Ätherbrücken vernachlässigt werden.

In der folgenden Abb. Nr. 20 sind die kumulativen Wasserflüsse durch die oben beschriebenen Membranen aus PEG 4000 über der Versuchszeit aufgetragen. Parameter sind die Versuchstemperaturen. Zur Ermittlung der Wasserflüsse (PR) wurde nur der geradlinige Teil der Kurven ausgewertet. Die Aktivierungsenergie für den Wassertransport wurde nach Arrhenius durch Auftragen von $\ln PR$ gegen $1/T$ als Steigung der Geraden ermittelt. Die Messergebnisse sind wegen der schwierigen Herstellungsbedingungen mit einer relativ großen Streuung behaftet. Auf diese Weise wurde für die Aktivierungsenergie des Wassertransportes durch Membranen aus PEG 4000 $33,5 \pm 0,4$ (KJ/Mol) gefunden.

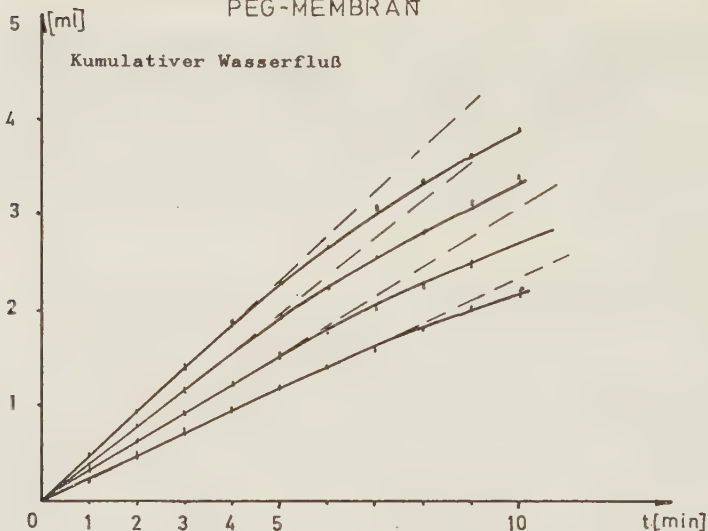
Vergleichsweise beträgt die Aktivierungsenergie für den Fließvorgang in einer Lösung von 0.5 Gew.% PEG 4000 in Wasser 19,95 (KJ/Mol). Sie wurde nach J.de Guzman (1913) und C.Andrade (1934) aus der Auftragung des Logarithmus der Viskosität gegen die reziproke Temperatur ermittelt.

6.2 Ergebnisse der Versuche bei der Reversosmose

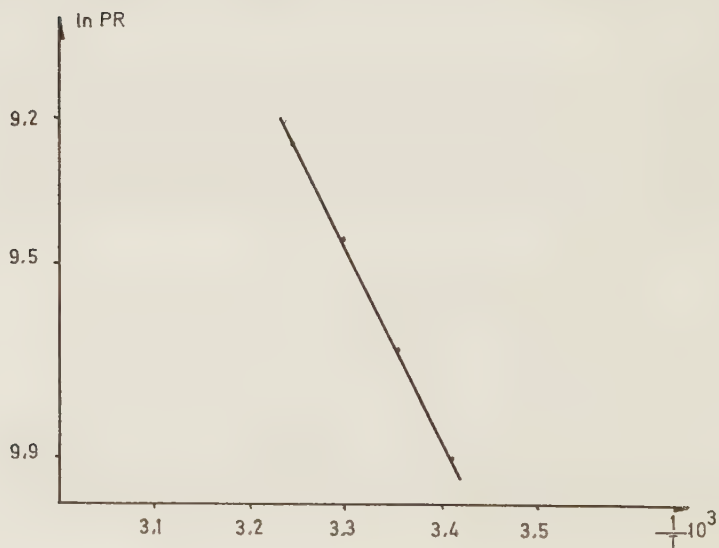
6.2.1 Untersuchung der Membranen auf Asymmetrie durch Flußumkehr.

Wie eingangs erörtert bewirkt die Asymmetrie die Herabsetzung der Dicke der aktiven Schicht und trägt damit zur Erhöhung des Wasserflusses entscheidend bei. Deswegen wurde die erzielte

AKTIVIERUNGSENERGIE H_2O -TRANSPORT PEG-MEMBRAN



Film aus PEG 4000, vernetzt mit Toluylen 2.4-Diisocyanat



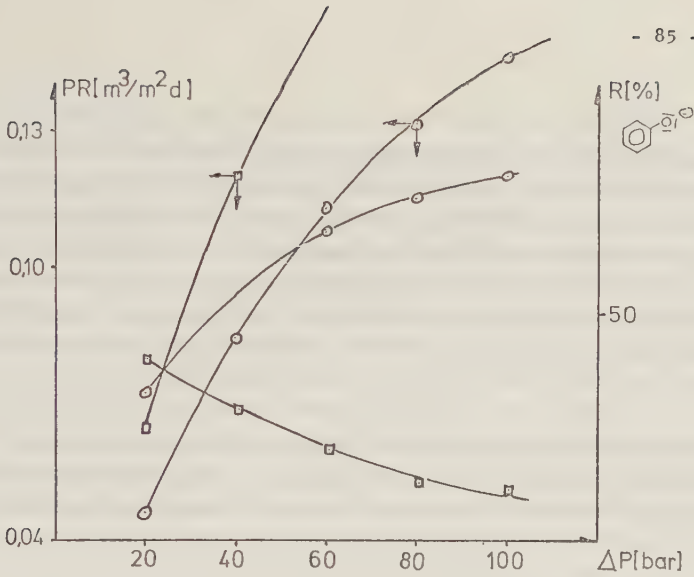


ABB.21

Membran aus PVA 45 000 (97,5-99,5% verseift) zu 100 % umgesetzt mit H_3BO_3 , vernetzt mit Cr^{3+}

○ = normaler Betrieb

□ = Verhalten nach Flußumkehr

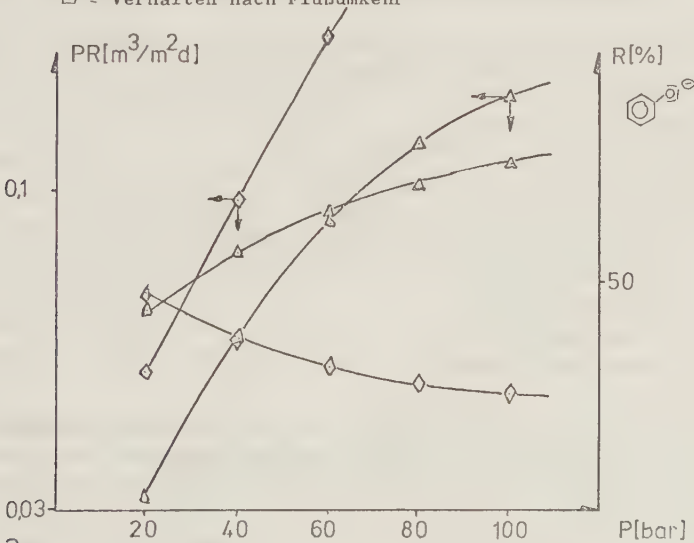


ABB.22

Membran aus PVA 45 000, (97,5-99,5% verseift), Cr^{3+} vernetzt

△ = normaler Betrieb

(s. Anhang)

◇ = Verhalten nach Flußumkehr

Asymmetrie der hergestellten Membranen nach der in Kap. 5 erwähnten Methode der Flußumkehr untersucht. Im Folgenden ist in einigen graphischen Darstellungen das Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten Membranen bei Flußumkehr dargestellt. Es zeigt sich, daß asymmetrisches Verhalten auch bei Membranen aus PVA beobachtet wurde, bei denen nur Dichte- oder Vernetzungsgradienten und keine grobporige Unterschicht vorlagen.

Wie aus den Abbildungen hervorgeht zeigten die Membranen bei Flußumkehr das für Asymmetrie typische Verhalten, nämlich eine deutliche Zunahme des Flusses, die mit einer Abnahme des Rückhaltevermögens verbunden war.

6.2.2 Einfluß der Herstellungsbedingungen auf Fluß und Rückhaltevermögen

Die Arbeitsleistung der Membranen wird im Wesentlichen durch die folgenden acht Einflußgrößen festgelegt:

1. Molgewicht des Ausgangsproduktes
2. Gehalt an freien OH-Gruppen (Verseifungsgrad)
3. Substitutionsgrad und Natur des Substituenten
4. Polymerkonzentration der Gießlösung
5. Zusammensetzung des Lösungsmittels der Gießlösung
6. Art der Fällung
7. Vernetzungsmittel
8. Vernetzungstemperatur

6.2.2.1 Einfluß des Molgewichtes und des Substitutions- grades auf die Membraneigenschaften

Durch orientierende Versuche wurde festgestellt, daß mit zunehmendem Molgewicht des Ausgangsproduktes und zunehmender Komplexierung mit Borsäure die Löslichkeit der Polymere stark abnimmt. So gelang es zum Beispiel bei Reaktionsprodukten aus

PVA des Molgewichtes 100 000 nicht, Gießlösungen mit mehr als 7,5 Gew.% Polymeranteil in bearbeitbarer Form herzustellen. Schon ab 50 % Komplexierung (d.Theorie) mit H_3BO_3 war das Ziehen von Filmen nur noch nach Aufheizen der Gießlösung (mit 7,5 Gew.% Polymer) auf über $50^{\circ}C$ möglich. Bei 100 % Komplexierung war das Fließverhalten der Gießlösungen gleicher Konzentration bereits so schlecht, daß keine befriedigenden Filme mehr erhalten werden konnten. PVA 13 000 dagegen ergab nach der Umsetzung mit H_3BO_3 zwar niedrigviskose Gießlösungen, daraus entstanden aber nach dem Filmziehen und der Vernetzung so brüchige Filme, daß nur in wenigen Fällen überhaupt ein Rückhalt gemessen werden konnte. Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit den Angaben von Saito et al. (1955) überein, daß bereits geringe Mengen von H_3BO_3 zu einer starken Knäuelung der PVA-Ketten führen, so daß weitere Borsäure nur noch schwer zum Angriff kommen kann. Auf Grund der bei den höchsten Molgewichten erzeugten Knäuelung ist die Kettenbeweglichkeit stark eingeschränkt. Das führt, wie auch makroskopisch zu beobachten ist, zu einer sehr inhomogenen Polymermasse. Die Gießlösungen enthielten stets bei zunehmender Umsetzung des Polymermaterials mit Borsäure und zunehmender Konzentration nicht mehr lösbare Körnchen oder Klumpen. Die Beweglichkeit der Ketten ist jedoch für den erreichbaren Umsetzungsgrad mit Borsäure (die Dichte der Vernetzung) und damit für die Homogenität der Verteilung von Vernetzungsstellen und verbleibenden OH-Gruppen entscheidend. Aus der Arbeit von Walch (1974) geht hervor, daß für die Trennung wässriger Systeme in der RO die polaren Gruppen in der Membran möglichst gleichmäßig verteilt sein sollten.

Die Kettenlänge hat im allgemeinen noch einen Einfluß auf die Elastizität der späteren Membran und zwar in dem Sinne, daß mit zunehmender Kettenlänge die Elastizität zunimmt. Die Polymerkonzentration in der Gießlösung ist für die Eigenschaften

der späteren Membran einer der wichtigsten Faktoren (Strathmann et al 1975). Bei kleinen Konzentrationen bilden sich beim Fällungsvorgang "Fingerstrukturen", bei hohen Polymerkonzentrationen eine Schwamm-Struktur; letztere ist wegen geringerer Compaction vorzuziehen. Hier muß ein Kompromiß gefunden werden zwischen der erwünschten Elastizität der fertigen Membranen, verursacht durch hohes Molgewicht der Ausgangsprodukte und der andererseits für die Verarbeitung erforderlichen möglichst geringen Viskosität der Gießlösungen. Optimale Ergebnisse wurden in dieser Arbeit mit einem Ausgangspolymer vom mittleren Molgewicht 45 000 und einem "Veresterungsgrad" von 75 % erreicht. Bei Umsetzungsgraden von 50 und 75 % konnten mit den vorhandenen Mitteln Polymerkonzentrationen von 10 Gew.% in der Gießlösung erreicht werden. Die daraus hergestellten Membranen zeigten ein Rückhaltevermögen für Phenol von 91 % gegenüber Lösungen mit 0,2 Gew.%.

Filme, die aus einem Ausgangsmaterial mit über 95 % Verseifung hergestellt wurden, zeigen ein um 5-10% besseres Rückhaltevermögen als solche aus einem Ausgangsmaterial mit 86-89 % Verseifung. Vermutlich stören die im Molekül noch vorhandenen Acetatgruppen aufgrund ihrer Ausdehnung und unregelmäßigen Verteilung den Aufbau homogener Netzwerke. Das führt zu unerwünschter Beweglichkeit von Kettensegmenten, schlechterer Vernetzung und damit größerer Quellung. Hieraus resultiert dann ein geringes Rückhaltevermögen bei größerem Fluß (vergleiche auch A.Walch 1974).

6.2.2.2 Der Einfluß der Zusammensetzung des Lösungsmittels der Gießlösung und der Konzentration auf die Eigenschaften der Membran.

Saier und Strathmann (1974) wiesen darauf hin, daß die Druckbeständigkeit der Membranen durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflusst werden kann. In Übereinstimmung damit wurde

auch in dieser Arbeit beobachtet, daß das Lösungsmittel der Gießlösung auf die Struktur der Membran einen merklichen Einfluß besitzt. Das beste Lösungsmittel für den mit Borsäure komplexierten PVA ist Wasser.

Eine Phaseninversionsfällung für die Systeme $\text{PVA-H}_3\text{BO}_3$ und reines PVA durch Aceton wurde untersucht. Es wurde dabei gefunden, daß die resultierenden Filme aufgrund ihrer sehr starken Quellung mit Wasser durch mehrwertige Metallionen in wässriger Lösung nur noch mit großer Mühe zu vernetzen sind. Die vernetzten Filme sind mechanisch sehr instabil. Sie zeigten in der Reversosmose nur sehr geringes Rückhaltevermögen für Phenol und Phenolat. Da Wasser von PVA nach der Quellung hartnäckig festgehalten wird, werden bereits bei der Fällung mit Aceton stark wasserhaltige Filme erhalten, die dazu neigen, sich schneller aufzulösen als der Vernetzungsvorgang abläuft.

Eine Erhöhung der Polymerkonzentration durch einen Abdampfprozeß (siehe Phasendiagramm Abb. 5 , Kap. 2.2.1) ist wegen des hohen Siedepunktes des Wassers schlecht zu bewerkstelligen. Deshalb wurde nach einem möglichst wasserfreien Lösungsmittel für das System $\text{PVA-H}_3\text{BO}_3$ gesucht. Ein geeignetes Lösungsmittel sollte wegen der Eigenschaften des Polymers, stark polar sein und seine Dielektrizitätskonstante von der Größenordnung derjenigen des Wassers. Außerdem ist wenigstens eine leichtflüchtige Komponente im Lösungsmittel erwünscht. Gute Resultate wurden mit den Lösungsmittelgemischen $\text{DMSO-Äthanol-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{DMSO-Äthanol-Formamid}$ erhalten.

Die Bedeutung der erreichbaren Konzentrationen in der Gießlösung hinsichtlich der Eigenschaften der aus der Lösung gewonnenen Membranen sei nachstehend erläutert. Als Membranmaterial für diese Versuche diente hierbei PVA 45 000, (Verseifungsgrad 97,5-99,5 %, zu 75 % mit H_3BO_3 umgesetzt). Das Material war mit Ace-

ton aus seiner wässrigen Lösung nach der Umsetzung gefällt worden. In einem Lösungsmittelgemisch aus DMSO-Äthanol und H_2O im Verhältnis von 60 : 30 : 10 Gewichtsteilen konnte das Produkt maximal mit einer Konzentration von 7,5 Gew.% zu einer homogenen Lösung gebracht werden.

Ein Lösungsmittelgemisch aus DMSO- CH_3OH -Formamid im Verhältnis von 60 : 20 : 20 Gewichtsteilen hingegen erlaubte die Herstellung homogener Lösungen mit einer maximalen Konzentration von 10.0 Gew.%.

Die aus den angegebenen Lösungen bei gleicher Behandlung hergestellten Membranen zeigten folgende Eigenschaften bei der Reversosmose:

a) Gießlösung mit 7,5 Gew.% Polymer

R Phenolat = 70,7 %; R Phenol = 45,2 %; $PR_{50} = 0,03 \text{ (m}^3/\text{m}^2\text{d)}$

b) Gießlösung mit 10 Gew. % Polymer

R Phenolat = 91,0 %; R Phenol = 59,0 %; $PR_{50} = 0,05 \text{ (m}^3/\text{m}^2\text{d)}$

Man sieht, daß bei gleichem Ausgangsmaterial und gleicher Behandlungsweise die Konzentration des Polymers in der Gießlösung die durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels bedingt ist die Membraneigenschaften erheblich beeinflußt.

Eine tabellarische Übersicht über die untersuchten Lösungsmittelgemische und ihre Anwendbarkeit bei Änderung des Substitutionsgrades sowie die maximal erreichbaren Konzentrationen in den Gießlösungen wurde bereits in Tabelle 2ff. Seite 65 ff. angegeben.

6.2.2.3 Einfluß der Fällungs- und Vernetzungsmittel auf die Membraneigenschaften

Bei einigen Filmen wurde bei der Fällung in Aceton eine starke Schrumpfung beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, daß auf eine Übersättigung der Gießlösung an der Oberfläche durch

Abdampfen eines Teiles der Lösungsmittels eingetreten war (siehe hierzu Phasendiagramm Abb. Nr. 5). Der Fällungsvorgang setzt unter diesen Bedingungen sehr schnell ein und führt zu einer starken Koagulation der "aktiven Schicht" an der Oberfläche - der Film schrumpft. Dieser Erscheinung kann auf folgende Weise begegnet werden. Entweder ändert man die Zusammensetzung des Fällungsmittels, zum Beispiel durch einen geringen Zusatz von (0,5 %) Wasser oder Ameisensäure, oder man wählt ein langsamer wirkendes Fällungsmittel (s. Tabelle Nr. 5).

Es wurde gefunden, daß speziell für die Vernetzung der Membranen aus PVA und aus mit H_3BO_3 umgesetzten PVA wässrige Lösungen von $Ba(OH)_2$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ + $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ sehr gut geeignet sind. In der angegebenen Reihenfolge steigt die Wirksamkeit der Reagenzien. Diese drei Verbindungen haben den Vorteil, relativ billig zu sein. Sie müssen stets als konzentrierte wässrige Lösungen angewandt werden. Entfernt sich die Konzentration der Vernetzungslösung zu weit von der Sättigung, so wird der Vorgang der Quellung durch das Lösungswasser schneller als die Vernetzung.

Eine Fällung mit gleichzeitiger Vernetzung ist nur mit Hilfe solcher Lösungsmittel möglich, die einerseits mit dem Polymerlösungsmittel mischbar, andererseits für das Polymer jedoch Fällungsmittel sind. Außerdem muß ein genügend hohes Lösungsvermögen für das vernetzende Agens vorhanden sein.

So wurden z.B. Filme aus PVA 80 000, (Hydrolyisierungsgrad 80 %, umgesetzt mit 120 % der äquivalenten Borsäuremenge) mit Hilfe einer Lösung, die 790 g Aceton, 34,9 Cr(III)-Acetylacetonat (0,1 Mol) und 10 g H_2O enthielt, gefällt und gleichzeitig vernetzt. Mit solchen Filmen wurden Rückhalte von rund 60 % gegen-

über einer 0,2 Gew.% Lösung von Phenolat erzielt. Fällung mit gleichzeitiger Vernetzung ist auch bei Filmen aus reinem PVA möglich. Ein Film, der aus einer 16 Gew.% wässrigen Lösung von PVA 45 000 (97,5-99,5% hydrolysiert), hergestellt und wie beim vorigen Beispiel behandelt wurde, zeigte einen Rückhalt von 69,9 % gegenüber einer 0,2 % Phenolat-Lösung. Es zeigte sich jedoch, daß eine zusätzliche Behandlung in einer gesättigten wässrigen Kaliumchromalaunlösung bei 40°C eine weitere Verbesserung des Rückhaltevermögens um rund 10% erbrachte. Bringt man einen Film, der aus PVA 100 000 (zu 86-89% hydrolysiert und zu 50 % mit H_3BO_3 umgesetzt) hergestellt wurde, nach dem Gießen in eine Lösung mit 9,7 % Gew.% $Cr(NO_3)_3$ in einem Gemisch aus Aceton und Polyäthylenglykol 400 im Gewichtsverhältnis 1:1 bei 40°C, so ist ebenfalls Fällung mit gleichzeitiger Vernetzung zu beobachten. Solche Filme besitzen gegenüber 0,2 Gew.% Phenolatlösungen nur etwa 11 % Rückhalt, sie haben jedoch einen Produktfluß von über 1 (m^3/m^2d).

Variiert man die Temperatur des Vernetzungsbades im Bereich zwischen 10°C und 60°C, so stellt man ein Optimum in der Vernetzungswirkung zwischen 28°C und 33°C fest. Unterhalb 20°C ist der Vorgang der Quellung schneller als die Vernetzung, oberhalb 33°C schreitet zwar die Vernetzung schneller voran, die Filme werden jedoch derartig aufgeweicht, daß eine bei der Fällung erzielte Asymmetrie irreversibel zerstört werden kann. Man kann dann im günstigsten Falle noch eine Dichteasymmetrie erreichen.

Filme aus reinem PVA, die aus wässrigen Gießlösungen hergestellt wurden, sind gegenüber einer Variation der Molgewichte der Ausgangssubstanzen nicht ganz so empfindlich wie die aus PVA, der mit H_3BO_3 umgesetzt wurde.

Es wurde gefunden, daß die hochverseiften PVA-Typen leistungsfähigere Filme ergaben als die teilverseiften. Von großem Einfluß ist auch hier die Konzentration des Polymeren in der Gießlösung. Die besten Filme wurden aus wässrigen Lösungen erhalten, deren Konzentration so groß war, daß sie bei etwa 50°C gerade noch gießfähig waren. Ein höherer Wassergehalt in der Gießlösung führte stets zu Filmen, die bei der Vernetzung stark aufquellen. Bei diesen Filmen brachte nur $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ eine befriedigende Vernetzung. Die erhaltenen Membranen waren mechanisch und chemisch beachtlich stabil und zeigten für Phenollösungen beim p_{H} 12 einen Rückhalt von 86,1 % und beim p_{H} 5 einen Rückhalt von 60,4 %. Die Produktflüsse betrugen 0,05 ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$) bei 50 (bar).

Filme aus Borsäurederivaten des PVA haben gegenüber denen aus reinem PVA den Vorteil, daß auch Metallionen, die schwächer vernetzen als Cr^{3+} , zu brauchbaren Membranen führen. Man ist hier eher in der Lage, das Membranpolymer dem zu bearbeitenden Trennproblem anzupassen. Das Polymer gestattet es, im Gegensatz zum reinen PVA, rein organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische für die Gießlösung einzusetzen. Das führt dazu, daß eine Asymmetrie im herkömmlichen Sinne leichter erreicht werden kann. Die durch die Fällung erzeugte Asymmetrie wird durch die Vernetzungsreaktion noch verbessert.

Die Präparation der Membranen aus reinem PVA besticht durch ihre Einfachheit und die chemische und mechanische Stabilität der Membranen. Möglicherweise kann durch eine Variation des Lösungsmittels der Gießlösung die Asymmetrie und damit auch der Fluß noch verbessert werden.

6.2.3 Der Einfluß des Druckes auf das Verhalten der Membranen bei der Reversosmose.

Das Langzeitverhalten von Membranen aus Polyvinylbutyral (PVB) und Polyvinylacetat (PVAc) bei der Reversosmose wurde bereits

von Mittelstädt (1973) untersucht. Er fand, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Sourirajan (1970), nach Betriebsbeginn eine starke Abnahme des Wasserflusses, die etwa einen Tag lang dauerte, danach nahm der Wasserfluß nur noch langsam ab. Diese Erscheinung ist auf ein Zusammendrücken des porösen Unterbaus der Membranen (engl. Ausdruck Compaction) zurück zu führen. Gleiche Ergebnisse wurden in dieser Arbeit mit Membranen aus Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral und Celluloseacetat erhalten. Auch die Behandlung dieser Membranen mit Cr(III) brachte praktisch keine Verbesserung. Bei Membranen aus PVA und Borsäurederivaten des PVA wurde praktisch keine Compaction beobachtet. Dies darf möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß durch weitgehende Vernetzung eine ausreichende mechanische Stabilität erzeugt wurde.

Die folgenden Abbildungen zeigen Langzeitmessungen, die mit Membranen aus PVA und Borsäurederivaten des PVA durchgeführt wurden. Die Membranen wurden dabei abwechselnd jeweils drei Tage lang bei 50 (bar) mit 0,2 Gew.% Phenollösungen bei $p_H 5$ und $p_H 12$ betrieben. Die Membranen wurden aus PVA 45 000 (Hydrolysegrad 97,5-99,5%) hergestellt. Die eine Sorte bestand aus einem Material, das zu 75 % des Äquivalentes mit H_3BO_3 umgesetzt war. Die Filme beider Sorten wurden mit Cr^{3+} vernetzt.

Aus den Abb. Nr. 23 und 24 ist zu entnehmen, daß die Produktflüsse und auch die Rückhaltevermögen nahezu unverändert blieben.

Neben der Standard-Untersuchung der Membranen bei 50 (bar) und $25^{\circ}C$ wurde die Druckabhängigkeit des Flusses und des Rückhaltevermögens der Membranen aus PVA und Borsäurederivaten des PVA anhand des Systems Phenol- H_2O bei verschiedenen p_H -Werten untersucht. Einige Meßergebnisse über die Druckabhängigkeit des Produktflusses PR und des Rückhaltevermögens R sind in den folgen-

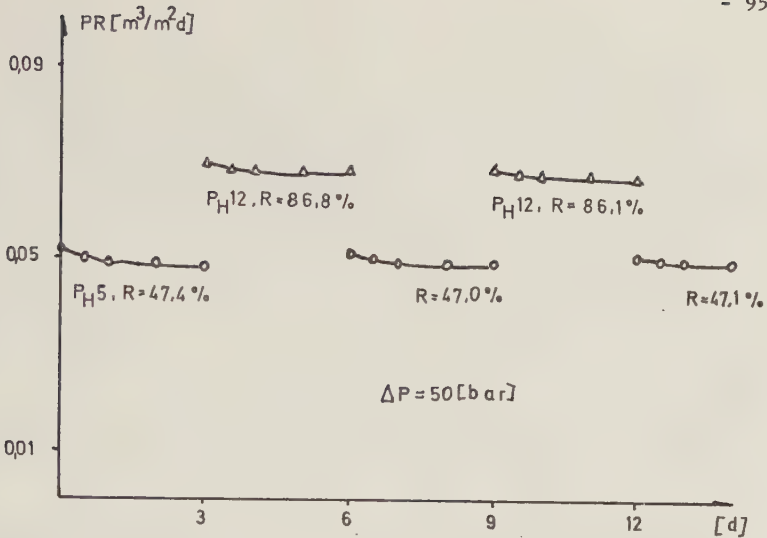


ABB.23

Membranen aus PVA 45 000 (zu 97,5-99,5 % hydrolysiert, zu 75 % mit H_3BO_3 "verester", vernetzt mit Cr^{3+}).

Feed: Wässrige Phenollösungen von 0,2 Gew.%, p_{H5} und p_{H12}, R_0 bei 50 (bar)

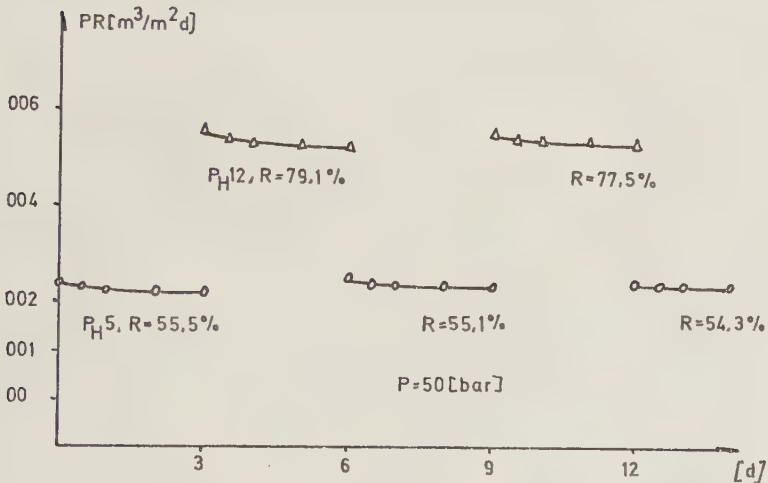


ABB.24

Membranen aus reinem PVA 45 000, vernetzt mit Cr^{3+}
Betrieb wie Abb. 23

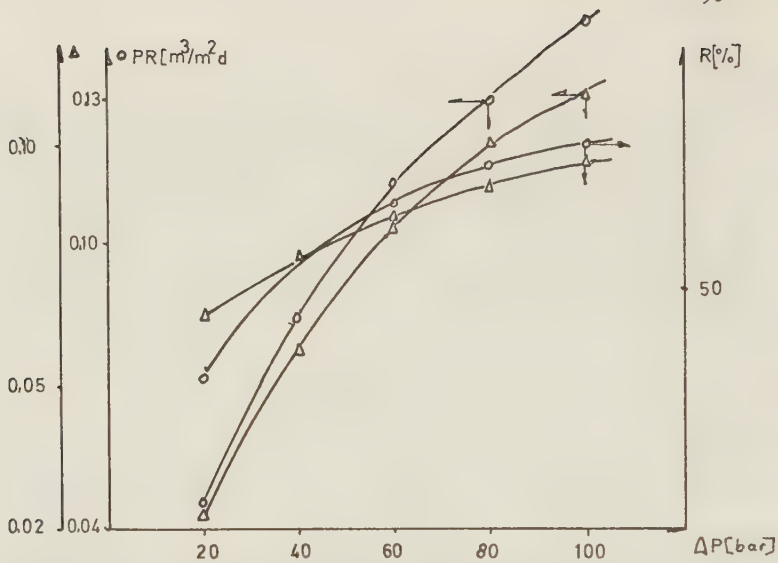


ABB.25

○ = Membran aus PVA 45 000 (Borsäurederivat)

Δ = Membran aus PVA 45 000 (reiner PVA)

Testlösung 0,2 Gew.% Phenol + 200 ppm NaCl, $p_H=5$

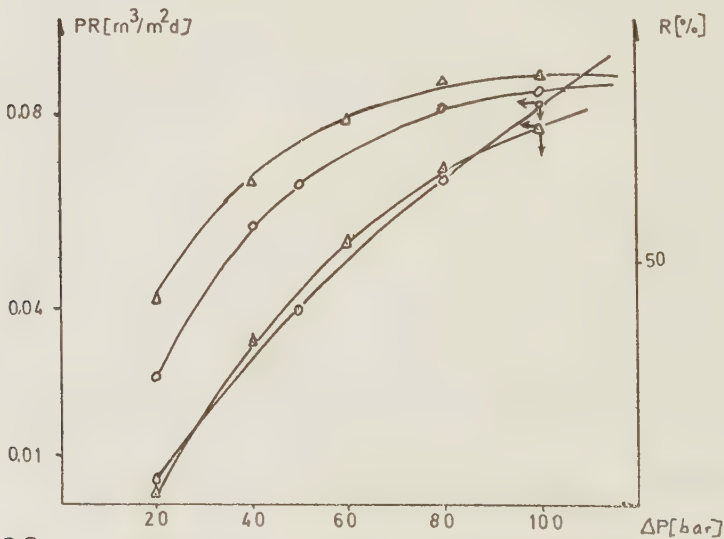


ABB.26

○ = Membran aus PVA 100 000 (Borsäurederivat)

Δ = Membran aus PVA 100 000 (reiner PVA)

Testlösung: 0,02 Gew.% Phenol, $p_H=13$

den Abbildungen Nr. 25 und Nr. 26 wiedergegeben.

Die wiedergegebenen Meßergebnisse wurden an Membranen gewonnen, die aus PVA 45 000 und PVA 100 000 hergestellt und mit Hilfe Cr^{3+} vernetzt wurden. Ein Teil des Materials war mit 100 % des Borsäureäquivalentes umgesetzt.

In Abb. Nr. 25 sind die Meßergebnisse aus PVA 45 000 bei einem Feed, der 0,2 Gew.% Phenol und 200 ppm NaCl in wässriger Lösung beim p_H^5 enthielt.

In Abb. Nr. 26 sind Meßergebnisse an Filmen aus PVA 100 000 dargestellt, bei denen als Feed eine Lösung von 0.02 Gew.% Phenol in Wasser mit einem p_H -Wert von 12 verwendet wurde.

Wie ersichtlich, hängen der Fluß und das Rückhaltevermögen in den vorliegenden Fällen hyperbolisch vom Druck ab. Nach Strathmann ist dies ein zusätzlicher Hinweis auf das Vorliegen einer Lösungs-Diffusionsmembran.

6.2.4 Einfluß von Konzentration, p_H -Wert und von Fremdionen auf das Rückhaltevermögen gegenüber Phenol.

Der Einfluß der Konzentration des Phenols auf den Produktfluß und das Rückhaltevermögen sowie die Beständigkeit des Membranmaterials gegenüber Phenollösungen wurden in einer größeren Versuchsserie untersucht. Dabei wurden die Phenolkonzentrationen von 0,2 und 0,02 Gew. % als Feed verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle Nr. 8 zusammengefaßt. Dabei ist der Umsetzungsgrad mit Borsäure, das Molgewicht, die Konzentration der Gießlösungen sowie das Vernetzungsmittel und die Vernetzungstemperatur angegeben. In der letzten Spalte ist der Wassergehalt der Membran in gequollenem Zustand bei Zimmertemperatur aufgeführt.

Bei geringerer Phenolkonzentration wird ein höheres Rückhaltevermögen der Membranen beobachtet. Das entspricht auch den Beobachtungen, die über das Rückhaltevermögen von Membranen gegenüber Kochsalz vorliegen.

Beim p_{H12} ist der Phenolrückhalt durchweg um den Faktor 1,5 bis 2 besser als beim p_{H4} . Das bestätigt die in der Literatur gegebenen Hinweise, daß in wässrigen Lösungen organische Verbindungen in Form ihrer Salze von organischen Membranen besser zurückgehalten werden als die Verbindungen selbst. (Siehe hierzu J.E. Anderson et al. 1972).

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß bereits sehr kleine Gehalte an Kochsalz bei unverändertem p_H -Wert das Rückhaltevermögen gegenüber Phenol erheblich verbessern. Eine weitere Erhöhung des Kochsalzgehaltes brachte keine weitere Verbesserung. Vermutlich beruht der Effekt darauf, daß die Membran eine gewisse Menge Kochsalz aufnimmt, die den Phenoltransport behindert.

Sodann wurde untersucht, ob die Methode der Vernetzung mit mehrwertigen Metallionen auch auf andere Polymere mit ähnlichem chemischen Aufbau anwendbar sei. Deswegen wurden die im Rahmen der Arbeit auf ihre Eignung als Membranmaterial untersuchten Polymere Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat und Celluloseacetat nach der weiter oben geschilderten Methode mit Cr^{3+} -Lösungen behandelt.

Es ist bekannt, daß diese Substanzen durch starke Säuren oder Laugen ziemlich schnell abgebaut werden (K.D.Vos et al. (1966) - Celluloseacetat; D. Mittelstädt, pers. Mitt.(1973) - PVAc und PVB).

In einer Versuchsreihe wurden eigene Membranen aus den genannten drei Materialien sowie Celluloseacetatmembranen der Firma Kalle (95 % Salzurückhalt) unbehandelt gegen Lösungen von jeweils 0,2 und 0.02 Gew.% Phenol bei p_{H5} und p_{H13} in der Reversosmose untersucht. Bei 25°C Betriebstemperatur wurden beim p_{H12} die Membranen innerhalb 20 bis 45 Minuten zerstört. Dies war

Tabelle 8 VERGLEICH DER MEMBRANPARAMETER

Membran- material	Mol- gew.	Hydro- lyse- grad (%)	Um- setzungs- grad be- zogen auf Äqui- valent	mit	conc. Gieß- lösg.	Vern. Ion	°C	PR_2 (m^3/m^2)	Rückhalt (%)			Wasserge- halt der Membranen Gew. % H_2O
									Feed pH^{13}	Feed pH^{14}	Feed pH^{14} +200ppm NaCl	
PVA	100 000	86-89	25 %	H_3BO_3	7,5%	Ba^{2+}	20	0,036 ⁺	82,8	54,5		94,5
"	"	"	100	"	7,5	Ba^{2+}	40	0,06 ⁺	82,3	39,9		92,3
"	45 000	97-99,5	100	"	7,5	Ba^{2+}	40	0,08 ⁺	86,6		55,5	93,8
"	100 000	86-89	25	"	5	Al^{3+}	20	0,034 ⁺	74,6	42,9		83,6
"	80 000	"	120	"	7,5	Cr^{3+}	40	0,074 ⁺	81,9	46,0	68,6	84,8
"	45 000	97-99,5	75	"	10	Cr^{3+}	40	0,06 ⁺	91,0	45,2	59,3	78,3
"	"	"	140	"	7,5	Cr^{3+}	40	0,03 ⁺	85,6	39,3		76,9
"	100 000	86-89	100	"	7,5	Cr^{3+}	40	0,06 ⁺	76,5			85,7
"	45 000	97-99,5	0	-	16	Cr^{3+}	40	0,03 ⁺	86,1	60,4	66,5	77,3
"	72 000	97-99,5	0	-	10	Cr^{3+}	40	0,15 ⁺		57,2		76,5
PVB			0	-	25	Cr^{3+}	40	3,29 ⁺	32,7	9,6		68,9
PVAc	110 000		100	CH_3COOH	20	Cr^{3+}	40	0,76 ⁺	8,6	31,2		61,8
"	"			"	50	Cr^{3+}	40	0,02 ⁺	30,1			65,9
CA			55,8	"	25	Cr^{3+}	40	sehr groß	-	-	-	65,4

* Phenolkonzentration 0,02 Gew. %

+ angegebene Flüsse sind stets Mittel-
werte

an einer plötzlichen drastischen Flußvergrößerung mit Verlust des Rückhaltevermögens zu bemerken. Beim p_H^5 dauerte die Zerstörung der Membran lediglich 3 bis 8 Minuten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Membranen in dem beschriebenen chromhaltigen Vernetzungsbad nachbehandelt. Vernetzungstemperatur betrug $28 - 33^\circ\text{C}$. Die behandelten Membranen hatten zwar einen etwas geringeren Fluß, wurden jedoch nicht mehr zerstört. Bei längeren Laufzeitgen ergab sich eine geringe Flußvergrößerung. Speziell die Celluloseacetatmembranen wiesen nunmehr eine geringe Selektivität für Phenol auf. Das Rückhaltevermögen für Phenol lag bei den behandelten Filmen bei p_H^5 zwischen 3 und 10 %; bei p_H^{12} zwischen 10 und 18%.

Die Filme aus PVB und PVAc werden nach der Chrombehandlung durch die hier verwendeten Phenollösungen nicht mehr sofort zerstört, der gemessene Rückhalt von 1-5% ist jedoch sehr gering. Die oben angeführten Ergebnisse zeigen, daß die Vernetzung mit mehrwertigen Metallionen auch auf andere Polymere anwendbar ist.

6.2.5 Beständigkeit der Membranen gegen chemische Belastung

Aus den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die untersuchten PVA-Membranen sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich zufriedenstellend arbeiten. Die Untersuchung der chemischen Beständigkeit geschah in der Weise, daß Membranproben in ein Becherglas, das die Reagenzien enthielt, eingelagert wurden. Nach Verlauf von einem Tag bis mehreren Wochen wurde das Verhalten der behandelten Membran in der Reversosmose bei 50 (bar) Druckdifferenz und 25°C untersucht. Die qualitativen Ergebnisse sind in der Tabelle Nr. 7, S.76 zusammengestellt. Besonders interessant ist, daß die Membranen aus PVA sich gegenüber den Membranen aus Celluloseacetat, Poly-

vinylbutyral und Polyvinylacetat durch ihre hohe Beständigkeit gegenüber Phenollösungen und gegenüber Säuren und Basen auszeichnen.

Hervorzuheben ist, daß die Beständigkeit gegenüber Phenollösungen von 0,2 und 1 Gew.% auch bei langdauernder Einwirkung (mehrere Monate) sehr gut war. Es konnte keine merkliche Abnahme des Rückhaltevermögens gegenüber Phenol beobachtet werden.

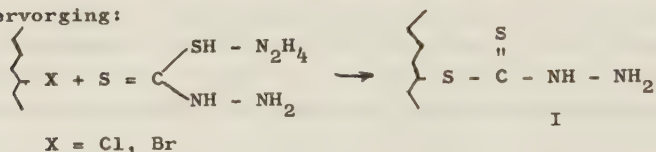
Ferner ist auch die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln hervorzuheben. Das folgt naturgemäß daraus, daß PVA außer in Wasser nur in einer begrenzten Zahl organischer Lösungsmittel löslich ist. Nach der Vernetzung sind die Membranen auch gegenüber den guten Lösungsmitteln anwendbar. Das ist der Vorteil, den vernetzte Membranen gegenüber Fällungsmembranen besitzen.

6.3. Optischer Nachweis der Asymmetrie

6.3.1 Untersuchung der Membranen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Bei Membranen, die einen asymmetrischen Aufbau im herkömmlichen Sinne hatten und einen Wassergehalt von nicht mehr als 50 bis 60% aufwiesen, war eine Darstellung der Strukturen mit dem Rasterelektronenmikroskop möglich. Voraussetzung für die Elektronenmikroskopie ist allerdings, daß beim Trocknen der Präparate die Struktur nicht irreversibel geschädigt wird, oder daß durch die Präparation (Schneiden, Brechen) keine Artefakte entstehen. Bei Membranen, die nur einem Dichte- oder Vernetzungsgradienten besaßen und meist Wassergehalte über 80 % aufwiesen, konnten rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nicht angefertigt werden. In den folgenden Abbildungen seien die Aufnahmen einiger Membranpräparate mit dem Rasterelektronenmikroskop wiedergegeben.

So ist in Abb. Nr. 27 die REM-Aufnahme des Querschnittes einer Membran wiedergegeben, die durch Phaseninversionsfällung aus einem Material hergestellt wurde, das aus folgender Umsetzung hervorging:



Die Gießlösung bestand aus 18 Gew.% I, 49,2 Gew.% THF und 32,8 Gew.% Aceton. Der Film wurde in Eiswasser gefällt. In gequollenem Zustand hatte er einen Wassergehalt von 58 Gew.%. Die Vergrößerung ist 500-fach.

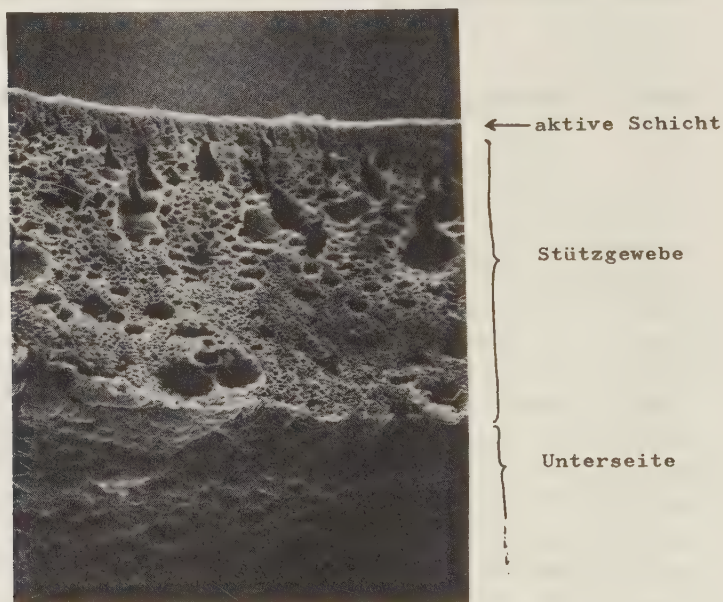


Abb. 27

Abb. Nr. 28 zeigt eine Membran, die aus einem PVB hergestellt wurde, dessen freie OH-Gruppen zu 1,3 % mit H_3BO_3 umgesetzt waren.

Die Gießlösung enthielt 8,7 Gew.% Polymer, als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus 50 Gew.% Äthanol und 50 Gew.% DMF verwendet. Nach der Phaseninversionsfällung in Eiswasser wurde mit Ca^{2+} vernetzt. Vergrößerung 200-fach.

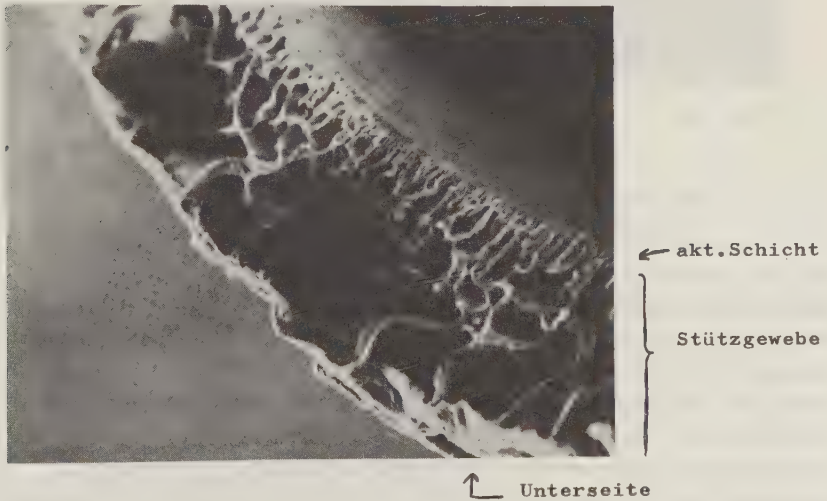


Abb. 28

Abb. Nr. 29 zeigt dieselbe Membran, jedoch nach einem dreitägigen Dauerbetrieb bei 100 (bar) (Compaction des grobporigen Stützgewebes) und anschließender Flußumkehr (Zerstörung der aktiven Schicht). Vergrößerung 320-fach.

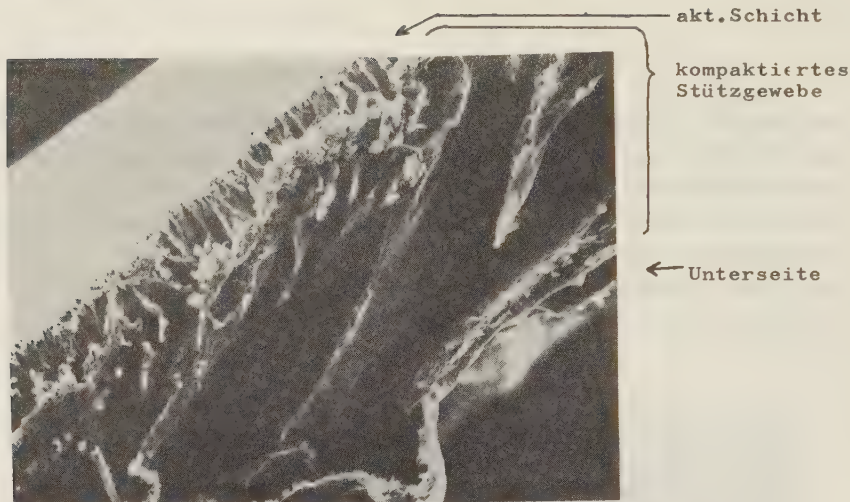


Abb. 29

6.3.2 Untersuchung der Membranen mit dem Lichtmikroskop.

Da die Darstellung der Membranen bei höherem Wassergehalt mit dem Rasterelektronenmikroskop schwierig ist, wurde versucht, die erzeugten Strukturen mit Hilfe eines Lichtmikroskopes nachzuweisen. Als störend erwies sich dabei, daß bei den hohen Wassergehalten die gequollenen Membranpolymere und das in den Poren eingelagerte Wasser sehr ähnliche Brechungsindizes hatten. Die Kontraste im Membranquerschnitt waren in der Regel derartig schwach, daß zur Darstellung der Strukturen entweder mit monochromatischem Licht oder mit einer Anfärbung des Membranpolymers gearbeitet werden mußte. Eine Anfärbung des Solvat- oder Porenwassers in der Membran während des Quellungsvorganges brachte nicht den gewünschten Erfolg, da stets gleichzeitig das Membranpolymer mit angefärbt wurde.

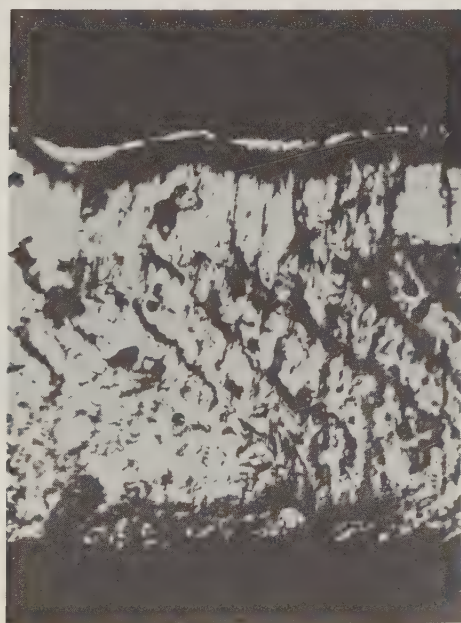
Bei den Membranen aus PVA und Borsäurederivaten des PVA die durch Verwendung von Cr(III)-Acetylacetonat vernetzt worden waren, war die Dichteasymmetrie unmittelbar zu sehen, weil das Cr(III)-

Salz tief gefärbt ist. Eine Aufnahme einer Membran aus PVA die nach diesem Verfahren hergestellt worden war zeigte auch im getrockneten Zustand noch eine asymmetrische Verteilung der Chromverbindungen.

Durch Flußumkehr konnte nachgewiesen werden, daß die asymmetrische Verteilung der Chromverbindungen mit einem asymmetrischen Verhalten in der Reversosmose verbunden ist.

Abb. Nr. 30 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnittes einer Membran die aus einem PVA vom Molgewicht 45 000, (zu 97,5-99,5% verseift) hergestellt worden war. Die Gießlösung enthielt 16 Gew.% Polymer und 84 Gew.% Wasser. Nach der Fällung in Aceton wurde mit Cr^{3+} vernetzt. Vergrößerung 224-fach.

Lichtmikroskopische Aufnahme



Oberseite

← aktive Schicht

← Unterseite

0,1 mm

Abb. 30

Mit Hilfe derselben Methode konnte auch gezeigt werden, daß bei beiderseitiger Behandlung der Membran mit dem Vernetzungsmittel die Konzentration der Chromverbindungen in der Membranzmitte am größten war. In übereinstimmung damit war das Permeationsverhalten der Membranen symmetrisch.

Eine Membran dieser Art ist in Abb. Nr. 31 zu sehen. Der Film wurde hergestellt aus PVA 49 000 (zu 50% mit H_3BO_3 umgesetzt und mit Cr^{3+} vernetzt) die Vernetzungslösung wirkte von beiden Seiten gleichzeitig ein.

Lichtmikroskopische Aufnahme
aktive Schicht in Membranzmitte
Membran aus Borsäurederivaten
des PVA, MG PVA 49 000

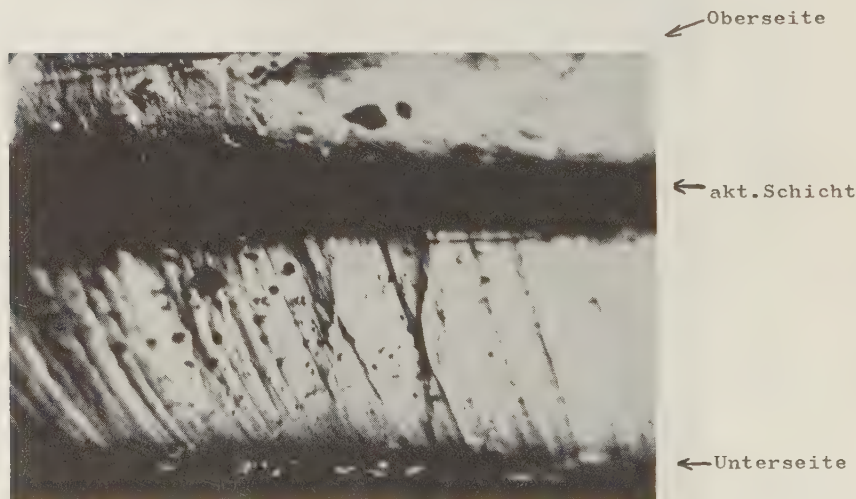
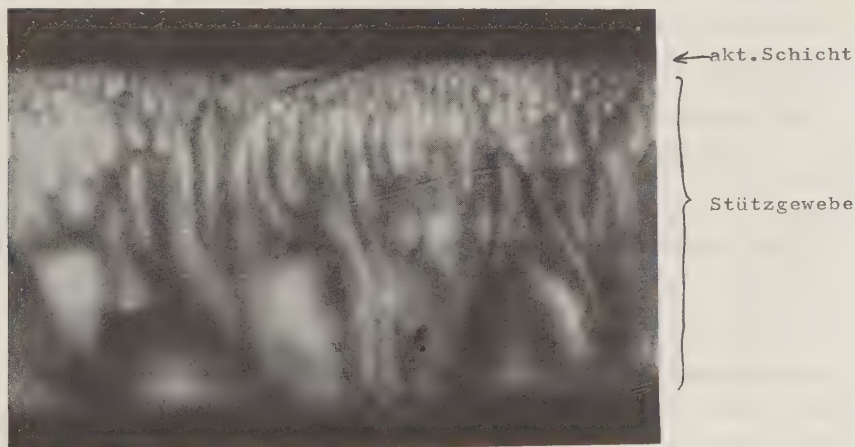


Abb. 31

Mit dem Lichtmikroskop konnte darüber hinaus die Struktur einer Membran aus einem Borsäurederivat des PVA im gequollenen Zustand sichtbar gemacht werden. Der Kontrast ist in diesem Fall jedoch gering, weil die Differenzen in den Brechungsindices von Membranpolymer und Quellungsmittel, zumal bei der geringen Polymerkonzentration, ziemlich gering sind und weil mit zunehmendem Quellungsgrad auch die Konzentration der Chromverbindungen abnimmt. Diese Membran wurde aus PVA 45 000 hergestellt. Der Umsetzungsgrad mit H_3BO_3 betrug 75 %. Der Film wurde aus 10% Lösung in $DMSO - CH_3OH - Formamid = 60 : 20 : 20$ gezogen und durch Phaseninversion in Aceton gefällt.

Dies ist aus Abb. Nr. 32 näher zu ersehen.



Film aus Borsäurederivat des PVA
Vergrößerung: 64x

Abb. 32

7. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Membranen aus PVA und Borsäurederivaten des PVA unter den Bedingungen der Osmose wurde gefunden, daß die Aktivierungsenergie für den Wassertransport durch die Membran mit dem Wassergehalt der Membran variiert. Für die Messungen wurden Lösungen von Rohrzucker in Wasser mit einem Molenbruch von $X = 0,005$ verwendet. Die Selektivität der Membranen für Rohrzucker war praktisch 100 %, sodaß kein chemischer Fluß beobachtet werden konnte.

Der für Membranen mit 97 % Wassergehalt gefundene Wert von 20,5 (KJ/Mol) liegt in der Nähe der Aktivierungsenergie für die Platzwechselprozesse im reinen Wasser. Mit zunehmender Polymerkonzentration in der Membran streben die Aktivierungsenergien einem Grenzwert zu, der etwa zwischen 25,1 bis 27,2 (KJ/Mol) liegt. (60-70% Wassergehalt der Membran). In der Literatur werden Aktivierungsenergien gleicher Größe genannt.

Angaben über die Aktivierungsenergie des Wassertransportes durch und in Abhängigkeit von verschiedenen Polymermaterialien sind bei folgenden Autoren zu finden:

S.Peter (1965) PVA-Membrantransport

R.D.Schultz + S.A. Asunmaa (1970) - Glas, CA-Membrantransport

K. Stenger + J. Wildhard + E. Staude (1975) - CA, Polyamide-Membrantransport

C.E.Reid + J.R.Kuppers (1959) - CA, Polyamide

R.M. Barrer (1951) - viele Polymere - Diffusion durch Polymere

E. Staude (1972) - CA, Polyamide - Membrantransport

Bei hohem Wassergehalt sind die Solvathüllen des Polymers sehr groß - wahrscheinlich liegen bereits ausgedehnte Wasser-Cluster in der Membran vor. Mit zunehmender Vernetzung und entsprechend

geringer Quellung nimmt das Rückhaltevermögen für Phenol zu. Gleichzeitig wird mit zunehmendem Vernetzungsgrad der Wasserfluß geringer. Daraus folgt, daß es einen optimalen Vernetzungsgrad für die Membranen geben muß.

Nach Marvel und Denoon (1938) wird bei der Reaktion von PVA in Wasser mit Borsäure bevorzugt das Monodiol

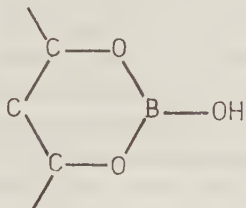


ABB.33

PVA-BORSÄURE-KOMPLEX
"BORSÄUREESTER"

gebildet.^{*)} S. Saito et al. (1955) berichten, daß bei dieser Umsetzung nur ein geringer Teil der zugesetzten Borsäure auch tatsächlich zur Komplexbildung gebraucht wird. Bei der Komplexierung werden nach Saito die Polymerketten stark geknäueln. Diese Beobachtungen werden durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt. Hiernach erklären sich zum Beispiel die in Abb. Nr. 15 angegebenen theoretischen "Veresterungsgrade" von über 100 %. Ebenso wird hieraus verständlich, daß die Anwendung des Verdünnungsprinzips keinen entscheidenden Vorteil bringt. Selbst bei den durch Solvation stark aufgeweiteten Polymerknäueln scheint der Effekt der Komplexierung mit Borsäure die Aufweitung schnell rückgängig zu machen.

*) siehe hierzu auch: K.Bolewski + B. Rychly (1968)

Es konnte gezeigt werden, daß die Herstellung asymmetrischer Membranen aus PVA und den Borsäurederivaten des PVA mit Hilfe der Phaseninversionsfällung möglich ist; es gelingt auch, in symmetrischen Membranen durch gerichtete diffusionskontrollierte Vernetzung mit mehrwertigen Metallionen Asymmetrie zu erzeugen.

Bei den Membranen auf PVA-Basis ist der Rückhalt für Phenol bei p_{H13} um den Faktor 1.5 bis 2 größer als bei p_{H4} . Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen allgemeinen Erfahrung, daß Salze organischer Verbindungen von organischen Membranen besser zurückgehalten werden als die Verbindungen selbst.

Das Phenol löst sich gut in einer Membran, die aus polaren und unpolaren Gruppen zusammengesetzt ist und verändert dabei die Struktur. Die Löslichkeit der Phenolationen ist dagegen geringer. Durch Erhöhung des Vernetzungsgrades wird der Verteilungskoeffizient des Phenols bzw. des Phenolats zwischen Solvens und Membran erniedrigt und damit der Rückhalt verbessert.

Geringer Zusatz von Kochsalz zu den Phenollösungen des p_{H4} bewirkt eine merkliche Zunahme des Rückhaltevermögens. Es konnten Membranen erzeugt werden mit einem Phenolrückhalt von 91 % beim p_{H13} . Der Fluß betrug in diesem Fall jedoch nur 0,06 (m^3/m^2d).

Mit einer Membran aus PVB konnte mit einem Phenolrückhalt von etwa 33 % ein Fluß von 3,3 (m^3/m^2d) erhalten werden. Wegen der großen Flüsse, die mit Membranen aus PVB erhalten werden konnten scheint die weitere Untersuchung dieses Derivates des PVA empfehlenswert zu sein. Ein anderer Weg, größere Flüsse zu erhalten dürfte nach den vorliegenden Ergebnissen darin bestehen, Fällung und Vernetzung in organischen Lösungsmittelgemischen bei geringen Wassergehalten gleichzeitig vorzunehmen.

Der Vergleich der Ergebnisse der licht- bzw. raster-elektronen-mikroskopischen Untersuchungen der Membranen mit den Ergebnissen aus der Reversosmose zeigt, daß mit zunehmender Grobporigkeit des Stützgewebes (große fingerartige Hohlräume) die Permeabilität bei Druckbelastung stärker abfällt. Der mit Compaction bezeichnete Effekt nimmt zu. Es empfiehlt sich demnach, Stützgewebe mit feinerer Porenverteilung, vorzugsweise schwammartige Strukturen zu erzeugen. Das kann entweder durch ein langsamer wirkendes Fällungsmittel oder durch einen Zusatz zum Lösungsmittel der Gießlösung bewerkstelligt werden. Möglicherweise führt die Anwendung beider Mittel gleichzeitig zu besseren Ergebnissen. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der Arbeit von Saier und Strathmann (1974).

Die Arbeitsleistung der durch Vernetzung erzeugten Membranen kann durch günstige Abstimmung der in Kap.6.2.2 aufgeführten Einflußgrößen aufeinander gezielt verändert werden. Ihre Auswirkungen seien im Folgenden kurz erläutert.

1. Molgewicht des Ausgangsmaterials.

Diese Größe beeinflusst die Elastizität der fertigen Membran und die Viskosität der Gießlösungen.

Steigendes Molgewicht erschwert die Umsetzung von PVA mit H_3BO_3 .

2. Verseifungsgrad: Der Restgehalt an Acetat vermindert die Reaktionsfähigkeit der PVA-Ketten.

3. Umsetzungsgrad: Die Viskosität der Gießlösungen steigt mit dem Umsetzungsgrad mit Borsäure rasch an. Gleichzeitig nimmt die Löslichkeit der erhaltenen Produkte ab.

4. Polymerkonzentration der Gießlösung:

Zunehmende Konzentration des Polymeren in der Gießlösung führt zu dichteren Membranen.

5. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels der Gießlösung:
Ein Anteil an leichtflüchtigen Komponenten gibt günstigere Bedingungen für die Ausbildung einer Asymmetrie.
6. Art der Fällung: Bei langsamer Fällung entstehen feinere Strukturen als bei schneller Fällung.
7. Vernetzungsmittel: Die mechanische und chemische Stabilität der Membranen hängt von der Natur des Vernetzungsmittels ab.
8. Vernetzungstemperatur: Mit steigender Vernetzungstemperatur steigt die Geschwindigkeit der Vernetzung. Dadurch wird die Vernetzung vollständiger und die mechanische Stabilität der Membran entsprechend besser. Andererseits wird mit wachsender Vernetzungstemperatur die durch Fällung erzeugte Asymmetrie zunehmend abgebaut.

8. Anhang

1. Wertetabellen für die Abbildungen
2. Herstellungsmethode für Filme aus PEG
3. Beispiele für Herstellung von Filmen
aus Borsäurederivaten des PVA und aus
reinem PVA.
4. Muster eines Meßprotokolls
5. Fehlerbetrachtung
6. Filmziehmaschine

Abb. Nr. 3 (Kap. 2.1.1)

Minimale Trennarbeit für die Abtrennung von
H₂O aus wässrigen Lösungen bei 25° C

System	Feed-Konz. (Gew.%)	% Rückgew.	min.Arbeit (KWh/1000L)
NaCl-H ₂ O	3,5	0	0,787
		50	1,096
		90	2,166
"	5,5222= 1,0M	0	1,288
		25	1,493
		50	1,823
		75	2,534
		100	4,441
"	2,8395= 0,5M	0	0,635
		25	0,732
		50	0,885
		75	1,197
		100	2,663
"	0,5811= 0,1M	0	0,129
		25	0,148
		50	0,178
		75	0,235
		100	0,738
"	0,2906= 0,05M	0	0,065
		25	0,075
		50	0,090
		75	0,119
		100	0,414
"	0,1162= 0,02M	0	0,026
		25	0,030
		50	0,036
		75	0,048
		100	0,189
Meerwasser		0	0,708
		25	0,818
		50	0,987
		75	1,356
		100	3,091

Abb. Nr. 18 (Kap. 6.1)

⑧ t [min] | H₂O [ml]

0	0
30	0.43
60	0.83
90	1.30
120	1.75
150	2.20
180	2.65
210	3.15
240	3.60
270	4.07
350	4.52

⑨ t [min] | H₂O [ml]

0	0
30	1.0
	1.47
	1.90
120	3.25
	3.95
	4.55
	5.00
	5.45
	5.95
300	6.33

Abb. Nr. 19 (Kap. 6.1)

ΔP [bar] | PR · 10⁵ [g/cm²sec]

30	2.40
50	3.86
80	5.87
160	6.63
30	2.75
50	4.40
80	6.06
100	6.85

Abb. Nr. 20 (Kap. 6.2.1)

Wertetabelle folgende Seite, für Abb. 20 oben

für Abb. 20 unten:

ln PR 20°C = - 11.7022
 25°C = - 11.5401
 30°C = - 11.2717
 35°C = - 11.1759

Abb.Nr. 20 oben (Kap. 6.2.1)

[°C]

t min	20	20	25	25	30	30	30	35	35	35
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,26	0,28	0,24	0,32	0,40	0,38	0,40	0,50	0,50	0,48
2	0,51	0,48	0,45	0,64	0,80	0,78	0,80	0,90	0,90	0,94
3	0,75	0,75	0,76	0,93	1,16	1,15	1,16	1,40	1,42	1,42
4	0,98	0,95	0,93	1,21	1,52	1,52	1,52	1,80	1,85	1,88
5	1,18	1,15	1,15	1,48	1,87	1,87	1,87	2,25	2,26	2,25
6	1,40	1,40	1,40	1,74	2,20	2,20	2,20	2,65	2,65	2,66
7	1,61	1,61	1,62	2,00	2,52	2,51	2,52	3,05	3,06	3,08
8	1,82	1,80	1,81	2,24	2,82	2,80	2,81	3,35	3,35	3,34
9	2,02	2,00	2,00	2,48	3,12	3,10	3,10	3,60	3,62	3,61
10	2,22	2,20	2,18	2,70	3,40	3,35	3,38	3,88	3,85	3,87
11	2,42			2,93	3,68			4,05		
12	2,62			3,14	3,94			4,20		
13	2,78			3,33	4,20					
14	2,92			3,52	4,45					
15	3,07			3,70	4,69					

Abb. Nr. 21 (Kap. 6.2.1)

P [bar]	PR o [m ³ /m ² d]	R [%]		PR ⊖ [m ³ /m ² d]	R [%]
20	0,046	32,5		0,065	40,0
40	0,084			0,120	28,5
60	0,113	68,0		0,157	20,0
80	0,131	75,1			13,0
100	0,146	79,9			11,1

Abb. Nr. 22 (Kap. 6.2.1)

P [bar]	PR Δ [m ³ /m ² d]	R [%]		PR ⊙ [m ³ /m ² d]	R [%]
20	0,034	44,0		0,060	47,3
40	0,067	56,5		0,098	37,1
60	0,093	65,0		0,134	31,2
80	0,110	70,9			28,0
100	0,120	75,5			25,4

Abb. Nr. 23 (Kap. 6.2.3)

d	PR [m ³ /m ² d]		R [%]
	P _{H5}	P _{H12}	
0	0.052		47,5
0.5	0.050		
1	0.049		
2	0.049		
3	0.049		
3		0.070	86,8
3.5		0.069	
4		0.068	
5		0.068	
6		0.068	
6	0.051		47,0
6.5	0.050		
7	0.049		
8	0.040		
9	0.049		
9		0.069	86,1
9.5		0.068	
10		0.068	
11		0.068	
12		0.067	
12	0.051		47,1
12.5	0.050		
13	0.050		
14	0.050		

Δ P = 50 [bar]

Abb. Nr. 24 (Kap. 6.2.3)

d	PR $[m^3/m^2 d]$		R [%]
	p_H^5	p_H^{12}	
0	0.024		55,5
0.5	0.023		
1	0.023		
2	0.022		
3	0.022		
3		0.056	77,1
3.5		0.054	
4		0.053	
5		0.053	
6		0.053	
6	0.025		55,1
6.5	0.024		
7	0.024		
8	0.023		
9	0.023		
9		0.055	77,5
9.5		0.054	
10		0.054	
11		0.054	
12		0.054	
12	0.024		54,3
12.5	0.024		
13	0.024		
14	0.024		

$\Delta P = 50 [\text{bar}]$

Abb.Nr. 25 (Kap. 6.2.3)

P [bar]	PR $\phi [m^3/m^2 d]$	R [%]	PR $\Delta [m^3/m^2 d]$	R [%]
20	0.046	31,8	0.023	45,0
40	0.084		0.057	57,0
60	0.112	60,8	0.083	65,1
80	0.129	75,6	0.100	71,3
100	0.145	80,0	0.110	76,6

Abb.Nr. 26 (Kap. 6.2.3)

P [bar]	PR $\phi [m^3/m^2 d]$	R [%]	PR $\Delta [m^3/m^2 d]$	R [%]
20	0.0095	26,0	0.0093	41,7
40	50=0.038	58,1	0.034	67,2
60		50=66,3	0.053	80,0
80	0.065	82,4	0.068	88,1
100	0.082	86,0	0.076	89,0

Präparation von Filmen aus PEG

Jeweils 50 ml einer Lösung von 20 Gew.% PEG 4000 in Benzol werden mit 25 ml einer benzolischen Lösung von 0,2-3,0 g Toluylen 2.4 - Diisocyanat gemischt. Diese Mischung gießt man in eine flache Metall- oder Glasschale und legt ein passendes Stück Trägermaterial, in diesem Fall Glasfaservlies (Microlith Typ OR 50/N, Glaswerk Schuller, Wertheim) ein und erwärmt vorsichtig. Sobald die Reaktion einsetzt, (erkenntlich am Aufschäumen der Lösung) wird der Träger mit dem anhaftenden Polymer aus der Lösung entfernt und in einer zweiten Schale mit getrocknetem Äthylenglykol erwärmt (Glykolvernetzung, Ullmann, 14, 338 (1963)). Nicht umgesetztes Monomer und unerwünschte kurzkettige Produkte werden in siedendem Benzol extrahiert. Nach Abkühlen und Verdampfung des noch anhaftenden Benzols werden die fertigen Präparate zur Quellung in Wasser eingelegt und nach eintägiger Lagerung in der Osmoseapparatur getestet.

Es zeigte sich, daß bei Anwendung von weniger als 0,4 g Diisocyanat Filme erhalten wurden, die aufgrund ihrer extremen Quellung kaum noch zu handhaben waren und deswegen in der Osmoseapparatur nicht getestet werden konnten. Wendet man 3,0 g Diisocyanat an, so erhält man Filme, die praktisch nicht mehr quellbar sind, jedoch auch keinen großen Wasserfluß mehr aufweisen. Sie sind zudem auch meistens derartig starr und ungleichmäßig, daß sie schon bei leichter mechanischer Beanspruchung zerbröckeln oder Löcher und Risse bekommen. Mit 1,5 g Diisocyanat wurden Filme erhalten, die zwar nur eine geringe Quellung aufwiesen, jedoch für osmotische Messungen noch geeignet waren. Es zeigte sich aber, daß diese Polymere für Saccharosemoleküle keine vollständige Selektivität aufwiesen. Für kurzzeitige Messungen der Temperaturabhängigkeit des Wasserflusses gegen Saccharoselösungen waren sie jedoch geeignet. Für die Reversosmose sind

die Membranen in dieser Form ungeeignet; eine Asymmetrie oder auch nur eine homogene Struktur dieser Spezies konnte nach der beschriebenen Arbeitsmethode nicht erreicht werden. Die erhaltenen Filme waren ungleichmäßig dick und hatten große Dichteunterschiede.

Beispiel 1

Herstellung und Untersuchung einer Membran aus einem Borsäurederivaten des PVA.

1. Herstellung der Borsäureverbindung.

Ansatz:

30 g PVA 45 000, Hydrolysegrad 97,5-99,5 %
3.300 g H_2O
6 ml NaOH 20 Gew.% in H_2O
15,7 g H_3BO_3
283,0 ml Äthanol

30 g PVA 45 000 wurden unter kräftigem Rühren und Erwärmen in 3,3 l Wasser gelöst. Danach gab man 6 ml. NaOH 20 % in Wasser zu. In der Siedehitze tropfte man nun eine Lösung von 15,7 g H_3BO_3 in 283 ml. Äthanol langsam zu. Man ließ noch etwa eine Stunde am Rückfluß unter Rühren kochen, kühlte die Reaktionsmischung auf 20°C ab und fällte das Produkt mit Aceton aus.

2. Herstellung der Gießlösung

29 g des lufttrockenen Polymers nach 1. ließ man einen Tag lang in einem Lösungsmittelgemisch aus 60 Gew.% DMSO, 30 Gew.% Äthanol und 10 Gew.% H_2O vorquellen. Anschließend wurde das Polymer unter langsamen Erwärmen in insgesamt 261 g Lösungsmittelgemisch zu einer klaren, viskosen Lösung mit 10 Gew. % Polymer gelöst.

3. Herstellung der Membran

Die Gießlösung und die Gießplatte aus V2 A-Stahl wurden auf 50°C aufgewärmt. Die Gießlösung wurde dann zu einem Film von etwa 1 (mm) Stärke ausgezogen. Nach einer Verdampfungszeit von 5 Minuten wurde die Membran durch Eintauchen in Aceton bei 20°C gefällt.

Nach Beeindigung der Fällung wurde die Membran auf ihrer Gießplatte in eine gesättigte Lösung von Kaliumchromalaun in Wasser eingelegt und dort bei 40°C etwa 2 Stunden behandelt. Danach wurde die Membran von der Gießplatte abgelöst und in Wasser von 20°C gewässert um überschüssiges Chrom zu entfernen.

Zur Untersuchung ihrer Eigenschaften bei dem Prozeß der Reversosmose wurden Stücke entsprechender Größe aus der Membran herausgeschnitten und in eine Testapparatur eingespannt.

4. Eigenschaften der Membran

Bei einem Druck von 50(bar) auf der Zuflußseite und einem Druck von 1 (bar) auf der Produktseite wurden der Wasserfluß durch die Membran und der Phenolrückhalt gemessen. Der Zufluß bestand aus einer Lösung von 0,2 Gew.% Phenol in Wasser bei p_H -Werten von 12 und 5. In einem Versuch wurde einer Phenollösung des p_H -Wertes 5 0,02 Gew.% Kochsalz zugesetzt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

p_H -Wert der Lösung	NaCl-Gehalt	Phenolrückhalt	Produktfluß
12	-	91 %	0,07 (m^3/m^2d)
5	-	46 %	0,12 (m^3/m^2d)
5	0,02 Gew.%	60 %	0,12 (m^3/m^2d)

Die gequollene Membran hatte einen Wassergehalt von 78,3 Gew.%.

Beispiel 2

Herstellung und Untersuchung einer Membran aus reinem PVA.

1. Herstellung der Membran

Aus einem Polyvinylalkohol mit dem Molgewicht 45 000 und einem Verseifungsgrad von 97,5-99,5 % wurde eine Lösung von 16 Gew.% in Wasser hergestellt. Die Lösung wurde eine Woche lang unter Luftabschluß bei 50°C aufbewahrt und dann im warmen Zustand auf einer V2 A-Platte zu einem Film von etwa 1 mm Dicke ausgezogen. Nach dem Ziehen ließ man die Platte mit dem Film 5 Minuten an der Luft stehen und fällte dann die Membran durch Eintauchen in ein Acetonbad bei 20°C. Nach Beendigung der Fällung wurde die Gießplatte mit der Membran in eine gesättigte wässrige Lösung von Kaliumchromalaun eingelegt und dort etwa zwei Stunden bei 40°C behandelt. Danach wurde die Membran von der Gießplatte abgelöst und in Wasser von 20°C gewässert um überschüssiges Chrom zu entfernen.

Aus den fertigen Filmen wurden wir in Beispiel 1 Muster herausgeschnitten und wie dort getestet.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

p _H -Wert der Lösung	Phenolrückhalt	Produktfluß
12	86 %	0,1 (m ³ /m ² d)
5	61 %	0,1 (m ³ /m ² d)

Die gequollene Membran hatte einen Wassergehalt von 78,2 Gew.%.

T=25 °C APP. I

P _{best}	T	T[h]	PROD.[g]	PR[g/cm ² sec]	PR[m ³ /m ² d]	ANALYSE		R [%]
						FEED	PROD.	
20	08:10 11:49	3,65	115,67	0,039 · 10 ³	0,034			44,0
			85,56					
			20,11					
40	13:08 15:57	2,82	120,83	0,048 "	0,067			56,5
			99,82					
			39,01					
60	16:10 18:49	2,65	126,00	0,108 "	0,093			65,0
			85,56					
			40,44					
80	19:00 20:36	1,60	128,58	0,127 "	0,110			70,7
			99,82					
			28,72					
100	20:50 22:39	1,82	121,26	0,129 "	0,120			75,5
			85,56					
			35,70					

FILMDICKE 0,6 mm H₂O-GEHALT 77,1 [%] BEM.:REM. Nr. Z.Nr. ABB.22 LSG.: 0,2 Gew.-% Phenol p_H 12 M.Nr. 1446

DATUM ... P. 1974

T=25 °C APP. I

P _{best}	T	T[h]	PROD.[g]	PR[g/cm ² sec]	PR[m ³ /m ² d]	ANALYSE		R [%]
						FEED	PROD.	
20	09:00 11:58	2,97	128,74	0,069 · 10 ³	0,060			47,2
			99,82					
			28,92					
40	12:15 14:22	2,11	119,85	0,113 "	0,098			33,1
			85,56					
			33,67					
60	15:00 17:12	2,20	142,83	0,155 "	0,134			31,2
			99,82					
			48,01					
80			85,56					
100			99,82					

FILMDICKE 0,6 mm H₂O-GEHALT 77,1 [%] BEM.: FlusssumkehrREM. Nr. Z.Nr. ABB.22 LSG.: 0,2 Gew.-% Phenol p_H 12 M.Nr. 1446

Fehlerbetrachtung

Sämtliche Einwaagen für die Reaktionsansätze wurden in Gew.% berechnet, ein Temperatureinfluß wie bei Volumenangaben ist damit ausgeschaltet. Einwaagen konnten auf 0,01 g genau abgemessen werden. Verdampfung von leichtflüchtigen LM. wurde durch schnelle Weiterverarbeitung oder Aufbewahrung unter Luftabschluß praktisch unterdrückt. Feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe wurden bei Bedarf bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zunächst wurden bei der Herstellung der Membranen reine Lösungsmittel verwandt. Sodann wurden für Reihenuntersuchungen von Membranen mit guten Leistungen Lösungsmittel mit dem Reinheitsgrad "technisch" eingesetzt. Es wurde versucht, mit den technischen Lösungsmitteln Membranen mit gleicher Leistung zu erzeugen. Das gelang auch im allgemeinen. Lediglich der bei technischen Produkten teilweise größere Wassergehalt wirkte sich bei einigen Systemen nachteilig aus. Diese Lösungsmittel wurden getrocknet.

Bei der analytischen Untersuchung von Konzentrationen in Feed- und Produktlösungen waren nur Relativwerte von Interesse. Bei standardisierten Analysenmethoden fielen deshalb Abweichungen von den Absolutgehalten nicht ins Gewicht.

Die Temperaturkonstanz bei den Osmoseversuchen betrug bei der Einzellen-RO-Anlage $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ und bei der Osmoseapparatur $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Die Produktflüsse bei der RO wurden durch Wägung auf 0,01 g genau bestimmt.

Die zunächst sehr großen Schwankungen in den Membraneigenschaften Fluß und Rückhalt (im Anfang zwischen 30 und 40 %) wurden durch Wiederholung der Ansätze und Standardisierung auf Werte zwischen $\pm 2,5$ bis $\pm 5,0$ % gesenkt.

Die Druckmessung bei der RO konnte auf $\pm 0,5$ (bar) genau vorgenommen werden.

Der größte Fehler liegt in der Reproduzierbarkeit der Membraneigenschaften. Eine Hauptschwierigkeit liegt in der Herstellung völlig homogener Gießlösungen bei Vorliegen höherer Viskosität. Weiterhin ist es sehr schwierig die Vernetzungsreaktion genau zu steuern. Die Fällung scheint nach den vorliegenden Erfahrungen am ehesten reproduzierbar abzulaufen.

Gespräche mit Fachkollegen aus Forschung und Industrie bestätigten den im Zuge der Untersuchungen entstandenen Eindruck, daß die Verhältnisse bei der Fällung und der Vernetzung beim chargenweisen Arbeiten eine Reproduzierbarkeit, wie sie wünschenswert wäre, praktisch unmöglich machen. Dies gilt besonders für die Permeabilität der Membranen.

Filmziehmaschine

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei der Herstellung von Membranen ist durch den Einsatz einer kontinuierlich arbeitenden Filmziehmaschine anstelle des chargenweisen Betriebes gegeben. Deshalb wurde eine Filmziehmaschine für die Herstellung von Flachmembranen entworfen und gebaut. Sie besteht im Wesentlichen aus folgenden Einheiten die in Abb. Nr. 34 dargestellt sind:

1. Gießkopf (siehe auch Abb. Nr. 35) (13)
 2. Gießwalze (6)
 3. Führungs- und Umlenkwalzen (7)
 4. Doppel-Scheibenwalze für den Filmzug (8)
 5. Wanne für Behandlungsbäder (2)
 6. Lagerwanne (5)
 7. E-Regelgetriebemotor, 2-fach-Rollenkette, $3/8''$, Kettenräder, Motor polumschaltbar 1420/2840 (U/min), Leistung dabei 0,118/0,184 (KW), Abgangsdrehzahl 0,5-5, 1-10 (U/min) (9)
- } synchronangetrieben

Durch die Kettenraduntersetzung können Bandgeschwindigkeiten von $0,09 - 1,8 \text{ (m/min)} = 4,5 - 108 \text{ (m/Std)}$ und daraus resultierend Verweilzeiten von $1,5 \text{ (min)}$ bis zu 1 Std. im Behandlungsbad gewählt werden.

Die Membranen sind in der Regel nach dem Gießen mechanisch noch recht empfindlich. Sie werden erst durch die nachfolgende Behandlung - Fällen, Vernetzen, Tempern usw. - für den Gebrauch handhabbar. Aus diesem Grunde wurde die Gießwalze so dimensioniert, daß der Film nach dem Guß möglichst wenig mechanisch beansprucht wird ($r = 300 \text{ mm}$). Die aktive Schicht an der Filmoberfläche wird erst bei der dritten Führungswalze berührt.

Die Filmförderung erfolgt durch Synchronantrieb der Walzen (Schub) und Zug auf der letzten Walze. Hierzu drücken zwei Teller - Walzen den unbeschichteten Rand des Trägermaterials auf die Walze. Der Film kann in der an die letzte Walze anschließenden Lagerwanne in geschnittener Form, aufgerollt oder gefaltet gelagert oder einer Nachbehandlung unterzogen werden. Sämtliche Arbeitsgänge am Film können in der Anlage selbst ausgeführt werden, der Film braucht bis zur Entnahme aus der Lagerwanne nicht der Luft ausgesetzt zu werden.

Die mit der Lösung (Badflüssigkeit) in Berührung kommenden Teile der Anlage sind aus VA-Stahl (Werkstoff ST 4301) gefertigt. Die Walzen sind in Lagerbüchsen aus VA-Material gelagert, die Abdichtung erfolgt durch Radial-Wellendichtringe aus PTFE, als Kugellager werden einfache Rillenkugellager verwendet.

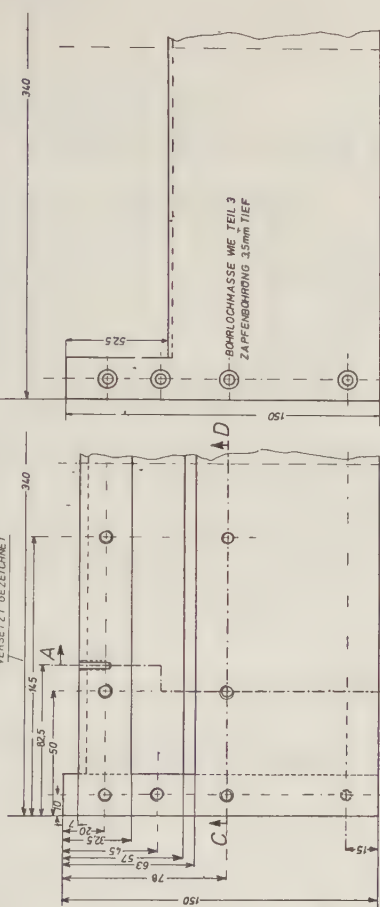
Der Gießkopf (gesondert dargestellt in Abb. Nr. 35) besteht im Wesentlichen aus dem Vorratstrichter für die Gießlösung, Volumen etwa 2 l , dem Absperrschieber, dem Stauraum und dem Messer zur Einstellung der Filmdicke.

Das Trägermaterial läuft von rechts kommend (Schnitt AB, Abb.Nr. 35) auf die Gießwalze, wird dort unter dem Gießkopf beschichtet, zunächst durch Luft und anschließend durch das Behandlungsbad geführt.

Die Gießlösung fließt unter dem Einfluß der Schwerkraft, nötigenfalls unter leichtem Stickstoffdruck, nach Zurücknahme des Schiebers in den Stauraum und wird dort durch den Staudruck in der durch das Messer eingestellten Schichtdicke auf das darunterlaufende Trägermaterial aufgebracht. Das Messer ist in der Höhe verstellbar und wird vor dem Gießen auf der Richtplatte auf die gewünschte Schichtdicke eingerichtet.

ABB.35

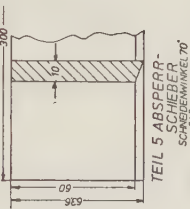
GEWINDEBOHRUNG
VERSETZT GEZEICHNET



TEIL 4 UNTERSICHT

LEGENDE:

- 1. MESSER
- 2. MESSER
- 3. OBERTEIL FÜHRUNG ABSPERRSCHEBER
- 4. UNTERTEIL FÜHRUNG ABSPERRSCHEBER
- 5. ABSPERRSCHNEIDER



TEIL 5 ABSPERRSCHNEIDER

SCHNEIDENWINKEL 70°



TEIL 1 MESSER

SCHNEIDENWINKEL 45°



SEITENAUF SICHT

SCHNITT A-B

SCHNITT C-D

Literaturverzeichnis

Agraval, J.P. und Sourirajan, S.

J.Appl.polym.Sci. 14, 1303-1321 (1970)

Ammerlaan, A.C.F. und Wiley, A.J.

Chem.Eng.Progr., Symp.Ser. 65, 148 (1969)

Amicon Corp.

Amicon Prospekt

Anderson, J.E., Hoffman, S.J. und Peters, C.R.

J.phys.chem. 76, No 26, 4006-4011 (1972)

WDA 4, 29, 819

Baker, R.W. und Strathmann, H.

J.Appl. Polym. Sci. 14, 1197 (1970)

Baddour, R.F., Veith, W.R. und Douglas, A.S.

Office of Saline Water - Research and Development

Progress Report (im folgenden abgekürzt - OSW-RDPR)

No 144 (Sept. 1965)

Banks, W. und Sharples, A.

J.Appl.Chem. 16 (28), 94 (1966)

Banks, W. und Sharples, A.J.

J.Appl. Chem. 16 , 94 (1966)

Banks, W. und Sharples, A.

J.Appl.Chem. 16, 153 (1966)

Barrer, R.M.

Cambridge Univ.Press (1951)

Bauermann, H.D. und Ermert, U.

Meerestechnik 5 , No 5, 161-167 (Okt. 1974)

Bayer, O.

Chem.iu. Zeit 2 , 2 , 61-62 (1968)

Battelle-Institut

Battelle Research Outlook 3, 37 (1971)

Bloch, R. und Frommer, M.A.

Desalination 7, 59-64 (1970)

Böddeker, K.W. und Strathmann, H.

Chem. u. Zeit 8 , No 4, 105-111 (1974)

Bolewski, K. und Rychly, B.

Kolloid-Zeitschr. Bd. 228, 48 (1968)

Braun, D., Cherdron, H. und Kern, W.

Prakt.d.makromol.org.Chem., 38 ff, II Auflage (1971)

Brooks, T.W. und Daffin, C.C.

OSW-RDPR No 460 (1969)

No 385 (1969)

Bunn, C.W.

J.Appl.Physics 25, 820 (1954)

Bunn, C.W.

Nature 161 , 929 (1948)

Clark, W.E.

Science, 138 , 148 (1962)

Dodge, R.F. und Eshaya, A.M.

Advanced Chem. Ser. 27, 7 (1960)

Dresner, L.

Desalination 15, 371 (1974)

Drude, B.C.

Desalination 2 , 325-328 (1967)

Einstein, A.

Ann. Phys. 17, 549 (1905)

Fahey, P.M. und Grethlein, A.E.

Desalination 9 , No 4, 297-313 (1971)

Ferry, J.D.

Chem.Rew. 18, 373 (1936)

Fordham, J.W.L.

J.Polym.Sci. 39 , 324 (1959)

Fordham, J.W.L. , Mc Cain, G.H. und Alexander, L.E.

J.Polym. Sci. 39 , 335 (1959)

Frazer, J.C.W. und Myrick, R.T.

JACS 38 , 1907 (1916)

Frommer, M.A., Feiner, I. , Kedem, O. und Bloch, R.

Desalination 7 , 393-402 (1970)

Frommer, M.A. und Matz, R.

OSW-RDPR, No 774 (1972)

Frommer, M.A., Matz, R. und Rosenthal, U.

IEC Prod.Res.Devel. 10, No 2, 193-196 (1971)

Frommer, M.A. und Lancet, D.

OSW-RDPR No. 774 (1972)

Frommer, M.A. und Messalem, R.M.

IECH, Prod.Res.Devel. 12 , No 4 328-333 (1973)

Fujii, K., Mochizuki, T., Imoto, S., Ukida, J. und Matsumoto, M.

J.Polym.Sci. A-2 , 2327 (1964)

Gäfigen, K.

Abwasser u. Abwasserreinigung, Seminar der techn.

Akademie e.V. Wuppertal (1972)

Guzman, J.De und Andrade, C.

Ann.Soc.Exper.Fis.Quin. 11 , 353 (1913)

Philos.Mag. (VII), 17, 497 (1934)

Haas, H.C., Emerson, E.S. und Schuler, N.W.

J.Polym.Sci. 22 , 219 (1956)

Heise, F.

CIT 46, (11), 485 (1974)

Haehnel, W. und Herrmann, W.O.

DRP 450286 (20.10.1927)

Herrmann, W.O. und Haehnel, W.

Berichte 60, 1658 (1927)

Higashimura, T., Watanabe, T. , Suzuoki, K. u. Okamuar, S.

J.Polym.Sci. C-4 , 361 (1964)

Hoeltzenbein, J.

Die künstliche Niere - Geschichte Stuttgart (1969)

Hueper, W.C., Landsberger, J.W. und Eskridge, L.C.

J. Pharmacol. exp.Therapeut. 70, 201, (1940)

Jagur-Grodzinsky, J. und Kedem, O.

Desalination 1 , 327 (1966)

Johnson, J.S.

Polymer Preprints 12 , 436 (1971)

Johnson, J.S. , Dresner, L. und Kraus, V.A.

Principles of Desalination, K.S. Spiegler, Ed. Chapter 8
Academic Press, New York (1966)

Kainer, F.

F. Enke Verlag, Stuttgart (1949)

Kainer, F.

Kunststoffe, 38 , 203 (1948)

Kedem, O. und Caplan, S.R.

Trans.Faraday Soc. 61, 1897 (1965)

Kenney, J.F. und Willcockson, G.W.

J. Polym. Sci. A1 , (4) , 679 (1966)

Kesting, R.E.

Rept. No 2661 to OSW (1963)

Koppeschaar, W.

Zeitschr.f. anal.Chem. 15, 233 (1876)

Kuhn, W.

Naturwissenschaften 50, (6), 171 (1963)

Kuhn, W. und Kuhn, M.J.

Zeitschr.für Elektrochemie 65, 426 (1961)

Kuhn, W.

Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 55, Nr.3, 207-217 (1951)

Kunst, B. und Floreani, B.

Kolloid Z. und Z. Polymere 251 , 600-602 (1973)

Kunst, B. und Sourirajan, S.

J. Appl. Polym. Sci. Vol. 14 , 723-733 (1970)

Kunst, B. und Sourirajan, S.

J. Appl. Polym. Sci. Vol. 14 , 1983-1996 (1970)

Lakshminarayanaiah, N.

Chem. Rev. 65 , 491-565 (1965)

Läuger, P.

Ang. Chemie 81 , 2 , 56 (1969)

L'Hermite

Ann. chim. phys. 43, (3), 420 (1855)

Loeb, S.

Univ. Calif. Water Resources Center, Contrib No 96 (1965)

- Loeb, S. und Sourirajan, S.
Advanced Chem.Series 38, 117 (1962)
- Loeb, S. und Sourirajan, S.
USP 3.133 132 , 3.133 137 (1964)
- Loeb, S. und Sourirajan, S.
VCLA-Report 60-60 (1960)
- Loeb, S. und Sourirajan, S.
J.Appl.Polym.Sci. 1 , 33 (1959)
- Lonsdale, H.K., Merten, U. und Tagami, M.
J.Appl. Polym. Sci. 11 , 1807 (1967)
- Lonsdale, H.K., Merten, U. und Riley, R.C.
J. Appl. Polym.Sci. 9, 1341 (1965)
- Lonsdale, H.K.
Desalination by RO, Ed. U. Merten, MIT-Press, 93-160 (1966)
- Lonsdale, H.K., Merten, U. und Riley, R.L.
J. Appl. Polym. Sci. 9 , 1341 (1965)
- Lowe, L. , Durkee, E.L. und Morgow, A.J.
Food Technology, 22 , 969 (1968)
- Machacek, R.F. und Osburn, J.O.
J.Polym. Sci., Symp.No 41, 109-116 (1973)
- Marvel, C.S. und Denoon, Jr., C.E.
JACS 60, 1045 (1938)
- Marvel, C.S. und Jnskeep, G.E.
JACS 65 , 1710 (1943)
- Matsuura, T., Blais, P., Dickson, J.M. und Sourirajan, S.
J. Appl. Polym. Sci. 18 (12) 3671 (1974)

Matsuura, T., Bednas, M.E. und Sourirajan, S.

J.Appl. Polym.Sci. 18 No 3 567-588 (1974)

Matsuura, T. und Sourirajan, S.

J.Appl. Polym.Sci. 17 , 3683 (1973)

Matsuura, T. und Sourirajan, S.

J.Appl. Polym.Sci. 16, 2531 (1972)

Matz, R.

Desalination 10 (1) 1-15 (1972)

Merson, R.L., Ginette, L.F. und Morgow Jr., A.J.

Dechema Monographie 63 , 179 (1969)

Merten, U.

Desalination 1 , 297 (1966)

Merten, U. et al.

Desalination by RO, Chapter 2, MIT-Press, Cambridge, Mass (1966)

Mesow, R.L. und Morgow Jr., A.J.

Food Technology 22 , 915 (1968)

Michaels, A.S., Bixler, H.J. und Hodges Jr., R.M.

J. Colloid Sci. 20 , 1034 (1965)

Mittelstädt, D.

Diss. Erlangen 1974

Mooney, R.C.L.

JACS 63 , 2828 (1941)

Moore, W.R.A.D. und O'Dowd, M.

SCI Monograph No 30 , 2788 (1968)

Natta, G.

Ang.Chem. 68, 393 (1956), 76, 553 (1964), 77, 149 (1965)

Nollet, Abbe

Moore, PC, S. 131 (1955)

Ohya, H. und Sourirajan, S.

J.Appl.Polym. Sci. 15, 705-713 (1971)

Onsager

Phys.Rev. 37, 405 (1931), 38, 2265 (1931)

OSW

OSW, Saline Water Conversion Report 1970-71

Park, G.S.

Trans. Faraday Soc. 47 , 1007 (1951)

Park , G.S.

Trans.Faraday Soc. 46 , 684 (1950)

Paul, D.R., Erba-Lima, O.M.

J.Appl.Polymer Sci. 15 No 9, 2199-2210 (1971)

Peter, S.

Naturwissenschaften Heft 5, 106 (1965)

Peter, S. und Fasbender, H.

Kolloid-Z. und Z. für Polymere 188 , No 1 14-19 (1963)

Peter, S. und Mittelstädt, D.

Kolloid-Z. u. Z. Polymere 251 , 225 - 231 (1973)

Pfeffer, W.

"Osmotische Untersuchungen", Leipzig(1877)

Priest, W.J.

J.Polym.Sci. 6 ,(6), 699 (1951)

Pritchard, J.G. und Vollmer, R.L.

J.Chem.Soc. 5567 (1963)

Pugh, O.

MT, 5 (4), 119 (1974)

Pusch, W.

pers. Mitteilung (1973)

Pusch, W.

CIT, 45 , 20, 1216-1222 (1973)

Pusch, W. und Staude, E.

CIT 46 , (11), 494 (1974)

Pusch, W. und Riley, R.

Desalination 14 , 389-393 (1974)

Pusch, W.

Desalination 16, (1), 65 (1975)

Pusch, W. und Walmann, P.

Naturwissenschaften 55, 5, 220-229 (1968)

Rautenbach, R., Pasternack, A. und Rauch, K.

Verfahrenstechnik 6 , Nr. 12 399-405 (1972)

Rautenbach, R. und Pasternack, A.

Verfahrenstechnik 6, Nr.1 19-22 (1972)

Reid, C.E.

Desalination by RO, U. Merten Ed., MIT Press (1966)

Reid, C.E. und Breton, E.J.

J.Appl. Polym.Sci. 1 , No 2, 133- 143 (1959)

Reid, C.E. und Koppers, J.R.

J.Appl. Polym. Sci. 2 , 264 (1959)

Riley, R.L., Lonsdale, H.K., Lyons, C.R. u. Merten, U.

J.Appl.Polym. Sci. 11 , 2143-2158 (1967)

- Robinson, R.A. und Stokes, R.H.
"Electrolyte Solutions" 2nd. Ed. 476-490 (1959)
- Rosenthal, U., Nechushian, J., Kedem, A., Lancet, D. u. Frommer, M.A.
Desalination 2, 2, 193-200 (1971)
- Saier, H.D., Strathmann, H. und Mylius, U.V.
Ang.Makromol.Chem. 40/41, (589), 391 (1974)
- Saier, M.D. und Strathmann, H.
Ang.Chem. 87, (13), 476 (1975)
- Saito, S. und Okuyama, H., Kishimoto, H. und Fujiyama, Y.
Kolloid-Z. 144, 41 (1955)
- Schögl, R.
Naturwissenschaften 50, 67 (1963)
- Schögl, R.
Fortschr. d. Phys.Chem. 2, (1964)
- Schultz, R.D. und Asunmaa, S.K.
Recent Progress - Surface Science, Ed. by J.F.Danielli u.
A.C. Riddiford u. M.D. Rosenberg, Academic Press 3, 291-332 (1970)
- Sherwood, T.K., Brian, A.L.T. u. Fisher, R.E.
IEC Fundamentals 6, 1, 2 (1967)
- Siggia, S.
Quant. org. analysis via functional Groups, S. 111
Wiley Sons Inc., Chapman+Hall Ltd., London (1949)
- Spiegler, K.S. und Kedem, O.
Desalination 1, 311 (1966)
- Staudé, E.
Chem.Zeit. 96, No 1/2, 27-32 (1972)
- Staudé, E.
pers. Mitteilung (1974)

Steinberg, H.

Organoboron Chemistry 1 , 351 (1964)

Stenger, K., Wildhardt, J. und E. Staude, E.

Chem.Zeitg. 99 (5) , 220 (1975)

Stoughton, R.W. und Lietzke, M.H.

J.Chem.Eng.Data 10 , 254 (1965)

Strathmann, H., Kock, V., Amar, P. und Baker, R.W.

Desalination 16 , 179-203 (1975)

Strathmann, H.

CIT 42 , 17 , 1095-1102 (1970)

Strathmann, H., Scheible, P. und Baker, R.W.

J.Appl.Polym.Sci. 15 , 811-828 (1971)

Sourirajan, S.

Reverse Osmosis, S. 139; 146-153; (1970)

Thau, G., Bloch, R. und Kedem, O.

Desalination 1 , 29 (1966)

Tincher, W.C.

Makromol.Chem. 85 , 46, (1965)

Ullmann

Ullmann, 14 , 338 (3. Auflage) (1963)

Ullmann

Ullmann Bd. 10 , 333-337 (1963)

Unbehend, M.

Dissertation, (1961); Ber. 66 , 1274 (1963)

Vollmer, M.

Steinkopf Verlag, Dresden u. Leipzig (1939)

Vos, K.D., Burris, F. und Riley, R.L.

J. Appl. Polym. Sci. 10, 825 (1966)

Walch, A.

CZ-Chemie-Technik 2 (1), 7 (1973)

Walch, A., Lukas, H., Klimmek, A. und Pusch, W.

J. Polym. Sci. Part. B12, 697 (1974)

Zisner, E. und Loeb, S.

3rd Int. Symp. fresh Water from the sea, 2, 615-628 (1970)

Tabellarischer Lebenslauf

Name : Nils Hese
geb. : 8. 4. 1940
in : Hamburg
Eltern : Dr.H.Hese, Physiko-Chemiker, M.H.Hese,geb.Becker
Schulen : Volksschule Binderstr., Hamburg, 1946-1952
Gelehrtschule des Johanneums, Hamburg, 1952-1960
Abitur : 3. 2. 1960
Studium : SS 1960 Uni Kiel - allg. Naturwissenschaften
ab WS 1960/61 Uni Heidelberg-Chemie
Diplom : 15. 2. 1969 - anorg.Chemie
berufl.
Tätigkeit : 1968-1971 wiss.Angest. am anorg.-chem.Inst.der
Uni Heidelberg
Ab 1.2.1971 wiss.Angest. am Institut für technische
Chemie II der Uni Erlangen
Während des Studiums Arbeit in verschiedenen Firmen
zur Selbstfinanzierung und dem Erwerb von praktischen
Erfahrungen.
Staatsang. : deutsch
Familienst.: ledig

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990